A. Szydłowski

Podstawy pirotechniki

WYDAWNICTWO
MINISTERSTWA OBRONY NARODOWEJ
1957

Tytuł oryginału
OSNOWY PIROTIECHNIKI
Oborongiz 1954
Wydanie drugie poprawione

Tłumaczył z rosyjskiego
Mgr inż. EDWARD WOŹNIAK

Opiniodawca
Mgr inż. JÓZEF MICHAŁOWSKI

Redaktorzy
Mgr inż. JANINA JURECKA
Mgr inż. ALEKSANDER SALA

Redaktor techniczny: Jerzy Jaworski

Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej
Warszawa 1957. Wydanie I

Nakład 1 000 egz. Objętość 25,47 ark. wyd. 21,5 ark. druk.
Papier druk. sat. V kl. 60 g. Format 61 x 86/16
z Fabryki Papieru w Myszkowie
Oddano do składu 2.VIII.56 r. Podpisano do druku 10.V.57 r.
Druk ukończono w maju 1957 r. Zam. 7104 z dn. 23.VI.56 r.
Wojskowe Zakłady Graficzne w Warszawie
Cena zł 36.— B-29.

ERRATA

do książki: A. Szydłowski — Podstawy pirotechniki

Str.	Wiersz		Jest:	Powinno być:
	od góry	od dołu		
30	6	—	paliw	paliwa
73	4	—	75% azotu	75% azotanu
81		2, 3, 5, 6, 8, 11	kcal/mol °C	cal/mol °C
90	16	—	Opuszczono podtytuł:	„Określanie temperatury samozapłonu"
123	—	5	przejścia w wybuch	przejścia palenia w wybuch
138	—	11	mas polegającą na pomiarze ciśnienia produktów gazowych roz-	kontroli stałości mas, gdyż wodór wydzielający się przy rozkła-
150	Tabl. 48, kol. 1		Ca—34	Ca—43
153	—	5	$+5\ Al_2O_2 + 3\ N_3$	$+5\ Al_2O_3 + 3\ N_2$
168	Pod rys. 26		cięgła	ciągła
280	—	3	GOST 2595-44	GOST 3740-46
281	11	—	OST NKTP 2950	OST NKTP 2951
281	12	—	Papier do pieczęci	Papier drukarski
281	15	—	GOST 771-41	GOST 777-41
307	—	4	Rys. 17	Rys. 78
329	6	—	nawija	zawija

PRZEDMOWA DO WYDANIA POLSKIEGO

W polskiej literaturze technicznej odczuwa się brak współczesnych wydawnictw z dziedziny pirotechniki. W literaturze obcej znana jest między innymi monografia Fabera pt. „Military pirotechnic" wydana w roku 1919, której treść jest już w znacznym stopniu przestarzała.

Książka A. Szydłowskiego stanowi jedno z cenniejszych opracowań z dziedziny pirotechniki jako odrębnej wiedzy, posługującej się własnymi metodami badań.

Korzystanie z niniejszej książki oszczędzi Czytelnikom wielu poszukiwań i niepowodzeń przy studiowaniu zasad tworzenia recept mas pirotechnicznych oraz metod ich badania. Wiadomości w niej zawarte przydatne też będą przy konstruowaniu i elaboracji środków pirotechnicznych.

Ze względu na wymienione wartości dzieła Wydawnictwo udostępniło Czytelnikom polskim jego tłumaczenie. Na końcu książki załączono równocześnie dodatek uzupełniający z technologii wytwarzania środków pirotechnicznych, opracowany przez E. Woźniaka.

W związku z tym, że pirotechnika polska posiada już pewne tradycje i zasługi w kształtowaniu tej gałęzi wiedzy, przypomnimy Czytelnikom nazwiska dwóch polskich pirotechników o światowej sławie — Kazimierza Siemienowicza i Józefa Bema.

Kazimierz Siemienowicz, znakomity artylerzysta XVII wieku, zdobywał „wiedzę ogniową" w podróżach po krajach obcych i pogłębiał ją własnymi studiami oraz doświadczeniami. W 1650 r. ukazuje się jego dzieło pt. „Artis magnae artilleriae pars prima", obejmujące cały zakres ówczesnej pirotechniki oraz część nauki o artylerii. Dzieło to składa się ze wstępu i pięciu „ksiąg". Szczególnie ciekawa jest księga druga, zatytułowana „De materis et materialis. Pirotechnia usurpori solitis", omawiająca rodzaje i składniki prochu czarnego jako materiału miotającego oraz prochów używanych do ogni sztucznych. Siemienowicz omawia również metody

badania prochu i opisuje układy budynków produkcyjnych. Następna księga trzecia zatytułowana „De rocketis" omawia różne rodzaje rakiet i szereg interesujących urządzeń technologicznych do ich wyrobu. Zawiera ona opisy pierwszych w świecie pomysłów rakiet wielostopniowych, które późniejsi teoretycy i projektodawcy, jak Ciołkowski i inni, pragnęli zastosować do lotów międzyplanetarnych. W księgach czwartej i piątej omówiono kule, fajerwerki, konstrukcje zapalników pirotechnicznych, pocisków zwykłych i zapalających oraz najrozmaitszych układów ogni sztucznych.

Dzieło Siemienowicza pozyskało mu światową sławę i było przekładane na cztery języki. Jeden z przekładów ukazuje się w około osiemdziesiąt lat po wydaniu oryginału.

Drugim znakomitym pirotechnikiem polskim był późniejszy generał, bohater walk o wolność narodów, Józef Bem. Jego działalność na polu pirotechniki przypada na okres, gdy Zachód Europy zetknął się ze stosowaniem środków pirotechnicznych w technice wojennej na Wschodzie.

Mamy nadzieję, że wydanie tłumaczenia książki A. Szydłowskiego pomoże polskim pirotechnikom w stosowaniu postępu technicznego w przemyśle środków pirotechnicznych i zachęci do kontynuowania dorobku polskiego w tej gałęzi nauki i produkcji.

PRZEDMOWA

Środki i masy pirotechniczne znalazły ostatnio szerokie zastosowanie w technice wojskowej, a rozwój pirotechniki jako nauki pozwolił już dawno zarzucić chałupnicze metody wytwarzania środków pirotechnicznych. Do badań mas pirotechnicznych stosuje się skomplikowane przyrządy, wykorzystuje się najnowsze metody fizyczne i fizykochemiczne. Specjalista pirotechnik powinien znać najbardziej różnorodne dziedziny wiedzy.

W pirotechnice występują prawidłowości, które jest bardzo trudno wyprowadzić i oznaczyć opierając się jedynie na wiedzy wziętej z pokrewnych dyscyplin. Dlatego współczesną pirotechnikę należy rozpatrywać jako jedną z samodzielnych gałęzi nauki, wymagającą samodzielnej literatury naukowej i podręcznej.

Głównym zadaniem niniejszej książki jest podanie zasad doboru i własności mas stosowanych do wyrobu środków pirotechnicznych. Opisy konstrukcji i sposobu działania środków pirotechnicznych podano jedynie w ogólnym zarysie, niezbędnym do zrozumienia wymagań, jakie należy stawiać odpowiednim masom pirotechnicznym.

W pierwszej części książki podano ogólne informacje wspólne dla wszystkich rodzajów mas pirotechnicznych — o zasadach tworzenia recept mas, o klasyfikacji tych mas, o ich fizykochemicznych własnościach.

Druga część książki jest poświęcona opisowi poszczególnych rodzajów mas pirotechnicznych, ich specyficznym własnościom, jak również wymaganiom, którym mają odpowiadać.

Pierwsze wydanie książki ukazało się w 1943 roku. Lata ubiegłe od tej daty wykazały, że książka okazała się pomocna nie tylko dla studentów wyższych uczelni, ale i dla inżynierów oraz pracowników naukowych.

Autor, opracowując drugie wydanie, uznał za celowe wniesienie pewnych poprawek, a także uzupełnienie książki nowymi ma-

teriałami. Wiele rozdziałów drugiego wydania zostało gruntownie przerobionych. Rozdział XIV — „Masy fotoblyskowe" napisał na nowo inż. I. Wiernidub, § 6 rozdziału XIII — „Fotometrowanie mas oświetlających" — inż. A. Smietana. Poza tym dwa nowe paragrafy w rozdziale XXI poświęcono opisowi mas bezgazowych i zastosowaniu mas pirotechnicznych.

Współczesna literatura odnosząca się do wyrobu oraz własności mas i środków pirotechnicznych obejmuje ograniczoną listę tytułów. Natomiast skala wiadomości potrzebnych inżynierowi lub pracownikowi naukowemu pracującemu w tej dziedzinie jest niezmiernie wielka — nieustannie styka się on z pokrewnymi dziedzinami wiedzy: chemią i fizyką palenia, termochemią, techniką świetlną, chemią soli mineralnych, metalurgią proszków, chemią tworzyw sztucznych, barwników itp.

W związku z tym na końcu każdego z rozdziałów książki podano wykaz współczesnej literatury dotyczący danego tematu. Poznanie tej literatury jest niezbędne dla pirotechnika.

Autor składa serdeczne podziękowanie za cenne uwagi udzielane mu przy przeglądaniu rękopisu przez I. Bystrowa, I. Wierniduba, N. Żirowa, W. Pawłyszina oraz I. Boczarskiego.

Uwagi te pomogły uniknąć wielu pomyłek i niedokładności.

Autor będzie wdzięczny wszystkim tym, którzy zechcą wykazać braki i usterki książki.

Autor

CZĘŚĆ PIERWSZA

Rozdział I

OGÓLNE WIADOMOŚCI O MASACH I ŚRODKACH PIROTECHNICZNYCH

Słowo „pirotechnika" pochodzi od greckich słów: *pir* — ogień i *techne* — sztuka, umiejętność. Sztuka otrzymywania ognia i kierowania nim narodziła się w dalekiej starożytności.

Pirotechnika jest to nauka o sposobach wytwarzania i własnościach mas, elementów i środków pirotechnicznych.

W czasie palenia mas pirotechnicznych występują efekty świetlne, cieplne, dymne itp. Są one wykorzystywane w technice wojskowej i w gospodarce narodowej.

§ 1. KLASYFIKACJA ŚRODKÓW I MAS PIROTECHNICZNYCH

Pod pojęciem środek pirotechniczny rozumie się amunicję pirotechniczną. Element ogniowy składający się z masy pirotechnicznej oznacza odpowiednią część środka pirotechnicznego (gwiazdkę, pochodnię) przeznaczoną do jego elaboracji.

Znane są następujące rodzaje środków pirotechnicznych:

1. *Środki oświetlające* (naboje, pociski, bomby itp.) stosowane do oświetlania terenu w nocy.

2. *Środki fotobłyskowe* (fotobomby) wykorzystywane przy nocnych zdjęciach lotniczych.

3. *Środki smugowe*, których zadaniem jest uczynić widocznym tor pocisków (lub innych ruchomych obiektów), a tym samym ułatwić wstrzeliwanie się do szybko poruszających się celów naziemnych i powietrznych.

4. *Nocne środki sygnalizacyjne* (naboje, granaty itp.) stosowane przy sygnalizacji na odległość.

5. *Dzienne środki sygnalizacyjne* (naboje, granaty itp.) wykorzystywane do tych samych celów co środki nocne.

6. *Środki zapalające* (naboje karabinowe, bomby, pociski itp.), których zadaniem jest zniszczenie dóbr materialnych, środków bojowych nieprzyjaciela; specjalne środki zapalające stosuje się również w celu porażenia siły żywej przeciwnika.

7. *Środki dymne* (świece dymne, pociski dymne itp.) używane do wytwarzania zasłon dymnych.

8. *Środki pozorujące* stosowane na ćwiczeniach, jak również w warunkach bojowych; efekty wywołane przez te środki pozorują działanie różnego rodzaju amunicji (bomb i pocisków burzących, amunicji chemicznej itp.) lub naśladują te zjawiska, które zachodzą w czasie walki (dźwięk lub błysk wystrzału działa, pożar obiektów wojskowych) i mogą tym samym dezorientować służbę obserwacyjną przeciwnika.

9. *Środki wskaźnikowe* (pociski, bomby itp.), których zadaniem jest wskazanie artylerii lub lotnictwu obiektów przeznaczonych do zniszczenia.

Masy pirotechniczne, w które uzbraja się wymienione środki pirotechniczne, dzielą się analogicznie na: 1) oświetlające, 2) fotobłyskowe, 3) smugowe, 4) masy do ogni sygnalizacyjnych, 5) masy do dymów sygnalizacyjnych, 6) zapalające, 7) masy do dymów zasłonowych (białych, szarych i czarnych), 8) podpałowe stosowane w niewielkich ilościach we wszystkich środkach pirotechnicznych, 9) pozorujące, gwiżdżące i inne.

Wiele spośród omówionych rodzajów mas stosuje się w różnorodnych środkach pirotechnicznych, na przykład masy oświetlające używa się niejednokrotnie w środkach smugowych; masy dymne używa się nie tylko w celu tworzenia zasłon dymnych, ale również i w smugaczach, w ćwiczebnych środkach pozorujących itp.

Masy pirotechniczne można również sklasyfikować w zależności od charakteru procesów przebiegających przy ich paleniu, mianowicie:

1. *Masy palące się płomieniem* — a) o białym płomieniu — stosowane w środkach oświetlających, fotobłyskowych, smugowych, ćwiczebnych, pozorujących, wskaźnikowych i zapalających; b) o kolorowym płomieniu — stosowane w środkach smugowych, sygnalizacyjnych, ćwiczebnych, wskaźnikowych.

2. *Masy termitowe* — a) termitowe zapalające — stosowane w środkach zapalających; b) bezgazowe (małogazowe) — stosowane w zapalnikach czasowych.

3. *Masy dymne* — a) białe, szare i czarne — używane w środkach dymnych, smugowych, ćwiczebnych pozorujących i wskaźnikowych; b) kolorowe — dawane do środków sygnalizacyjnych dziennych, smugowych, ćwiczebnych pozorujących i wskaźnikowych.

4. *Substancje mieszaniny spalające się tlenem powietrza* — a) metale i stopy metali — stosowane w środkach zapalających i fotobłyskowych; b) fosfor oraz jego stopy i roztwory — używane w środkach zapalających; c) mieszaniny paliw ciekłych — do środków zapalających i miotaczy ognia; d) substancje i mieszaniny zapalające się przy zetknięciu z wodą lub powietrzem — stosowane w środkach zapalających i specjalnych środkach sygnalizacyjnych.

§ 2. O PALENIU SIĘ MAS

Zjawisko palenia mogą dawać jedynie reakcje wysoko egzotermiczne. Tworzenie się płomienia lub świecenie nie jest nieodzowną oznaką palenia; tak na przykład przy paleniu się mas dymnych zwykle nie obserwujemy ani płomienia, ani świecenia. Istotnymi cechami odróżniającymi zjawisko palenia od innych form, w których mogą przebiegać reakcje chemiczne, są:

1. Obecność ruchomej strefy reakcji, mającej wysoką temperaturę i oddzielającej nie przereagowane jeszcze masy od produktów reakcji; tym właśnie różnią się procesy palenia od tych reakcji chemicznych, w których temperatura jest jednakowa lub niemal jednakowa we wszystkich punktach reagującego układu.

2. Brak znacznego podwyższenia ciśnienia w strefie reakcji (w płomieniu); tym w istocie różnią się reakcje palenia od procesu wybuchu.

Palenie mas pirotechnicznych, będące jednym z typowych procesów palenia, jest reakcją utlenienia i redukcji, w której utlenienie jednych składników mas (substancji palnych) przebiega równocześnie z redukcją innych składników mas (utleniaczy).

Palenie substancji palnej ciekłej lub stałej jest to proces przebiegający w układzie niejednorodnym: substancja palna — tlen atmosfery.

Obok tego znamy również procesy palenia w układach absolutnie jednorodnych: wybuchowych mieszanin gazowych lub materiałów wybuchowych.

Masy pirotechniczne, będące zwykle mieszaninami mechanicznymi stałych, drobno zmielonych składników, są pośrednim ogni-

wem pomiędzy tymi dwoma rodzajami układów. Własności mas pirotechnicznych zależą między innymi od stopnia jednorodności.

Proces palenia mas pirotechnicznych odbywa się na skutek przenoszenia ciepła ze strefy reakcji do warstw dalszych. Również i zapalanie mas pirotechnicznych jest oparte na zasadzie przekazywania ciepła. W celu wzbudzenia reakcji palenia konieczny jest miejscowy wzrost temperatury masy pirotechnicznej; osiąga się to zwykle przez bezpośrednie działanie gorących gazów prochowych na masę lub przez stosowanie specjalnych mas podpałowych.

Gdy masę pirotechniczną pobudza się do działania za pomocą impulsu ogniowego i pali się ona na otwartej przestrzeni, to szybkość procesu jest niewielka. Prędkość spalania wynosi przeciętnie kilka milimetrów na sekundę.

Jeśli natomiast palenie masy pirotechnicznej odbywa się w przestrzeni zamkniętej lub jeśli jako impuls początkowy stosuje się uderzenie lub wybuch spłonki pobudzającej, to palenie może przejść w wybuch. W tym przypadku szybkości spalania mierzy się setkami, a w niektórych wypadkach tysiącami metrów na sekundę. Niekiedy obserwuje się również przyspieszenie procesu palenia w otwartej przestrzeni. Ma to miejsce przy spalaniu większej ilości mas pirotechnicznych.

W celu przygotowania masy pirotechnicznej i wykonania elementu ogniowego lub środka pirotechnicznego należy przeprowadzić następujące podstawowe operacje:

1. Przygotowanie składników (mielenie i suszenie).

2. Wyrób masy w postaci proszku (zmieszanie składników, granulowanie i suszenie masy).

3. Prasowanie masy (ubijanie, sznekowanie itp.).

Masa działa normalnie wówczas, gdy jej składniki są dokładnie zmielone i zmieszane. W dobrze wyrobionej masie (z wyjątkiem termitów) zwykle nie udaje się odróżnić poszczególnych składników gołym okiem.

Przez sprasowanie masy osiąga się zwolnienie procesu palenia, uzyskuje się zmniejszenie objętości zajmowanej przez element ogniowy oraz udziela się masie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej. Większość pirotechnicznych elementów ogniowych stosuje się w postaci sprasowanej. Wyjątek stanowią masy fotobłyskowe, znajdujące się w fotobombach w postaci proszków, oraz masy dymów sygnalizacyjnych (w niektórych przypadkach).

Wstępne przygotowanie składników mas nie jest operacją niebezpieczną, gdyż zarówno substancje palne, jak i utleniacze

używane obecnie do wyrobu mas pirotechnicznych, oddzielnie wzięte, są w większości wypadków niewrażliwe na impulsy mechaniczne (uderzenie, tarcie) i nie mają własności wybuchowych.*

Jednak w niektórych wypadkach uderzenie lub tarcie może wywołać miejscowe ogrzanie składnika i doprowadzić do zapalenia (zaobserwowano na przykład zapalanie się fosforu czerwonego przy przecieraniu go przez siatki metalowe). Natomiast mieszaniny utleniaczy z substancjami palnymi są wrażliwe na bodźce mechaniczne i przy silnym uderzeniu lub tarciu mogą się zapalić. W pewnych przypadkach uderzenie lub tarcie może stać się dostatecznym impulsem pobudzającym masę pirotechniczną do wybuchu, dlatego też operacje wyrobu i prasowania mas pirotechnicznych są z reguły niebezpieczne.

§ 3. WYMAGANIA STAWIANE MASOM I ŚRODKOM PIROTECHNICZNYM

Podstawowym wymaganiem stawianym masom pirotechnicznym jest otrzymanie podczas ich działania maksymalnego efektu specjalnego. E f e k t s p e c j a l n y rozmaitych postaci środków pirotechnicznych jest uwarunkowany rozmaitymi czynnikami. Kwestia ta jest szczegółowo omówiona w rozdziałach poświęconych opisom własności poszczególnych grup mas pirotechnicznych. Natomiast tutaj przytacza się jedynie kilka przykładów dla ilustracji.

Efekt specjalny środków smugowych stanowi dobra widoczność toru pocisku. Efekt ten zależy od natężenia światła oraz od koloru płomienia.

Dobre działanie środków zapalających, zapewniające zapalenie odpowiednich materiałów palnych, uwarunkowane jest (przy właściwej konstrukcji amunicji) wytworzeniem dużego płomienia, wysokiej temperatury i dostatecznie długim czasem palenia się masy, jak również ilością i własnościami otrzymanego żużla.

Efekt specjalny środków dających dymy zasłonowe zależy od wytworzenia w możliwie krótkim czasie możliwie wielkiej ilości dymu nieprzejrzystego i trwałego.

Wszystkie środki pirotechniczne powinny być bezpieczne w użyciu i przechowywaniu.

---

* Rozważania te nie są słuszne w stosunku do pyłów wielu paliw, rozsianych w powietrzu (znane są wypadki silnych wybuchów pyłu węgla, aluminium i mąki). Wyjątek stanowią również utleniacze — chlorany, które nawet w czystej postaci, bez obecności palnych domieszek, mogą dać wybuch pod wpływem silnego impulsu początkowego.

Efekt specjalny wymagany od środka pirotechnicznego nie powinien zmniejszać się w czasie długiego przechowywania.

Materiały stosowane do wyrobu środków pirotechnicznych powinny być niedeficytowe. Proces technologiczny wyrobu powinien być prosty, bezpieczny i dający się zmechanizować lub zautomatyzować przy produkcji masowej.

Masy pirotechniczne powinny:

1. Dawać maksymalny efekt specjalny przy minimalnym zużyciu masy*.
2. Spalać się równomiernie z określoną prędkością.
3. Posiadać stałość chemiczną i fizyczną przy długim przechowywaniu.
4. Mieć małą wrażliwość na działanie bodźców mechanicznych.
5. Odznaczać się niezbyt dużą wrażliwością na zmianę temperatury (nie zapalać się przy nieznacznym podniesieniu temperatury).
6. Posiadać minimalne własności wybuchowe; rzadkie przypadki, w których są wymagane własności wybuchowe mas, zostaną omówione oddzielnie.
7. Nie wytwarzać przy paleniu substancji trujących silnie działających, które by utrudniały gaszenie pożarów w pomieszczeniach produkcyjnych.
8. Być proste w wykonaniu.
9. Nie zawierać składników deficytowych.
10. Nie zawierać substancji trujących.

Elementy ogniowe wykonane z prasowanych mas pirotechnicznych powinny posiadać dużą wytrzymałość mechaniczną.

W celu wykonania mas pirotechnicznych, zaspokajających podane wyżej wymagania, należy w każdym poszczególnym przypadku dokładnie przemyśleć dobór utleniacza i substancji palnej i obliczyć ich stosunek liczbowy. Przy tym powinno się uwzględnić cechy fizykochemiczne utleniacza i substancji palnej, wykorzystując dane zawarte w literaturze.

Opracowanie mas i obliczenie składu procentowego komplikuje się przez to, że w celu zaspokojenia wszystkich wymagań stosowanie jedynie mieszaniny podwójnej, utleniacz — substancja palna bywa często niewystarczające i że masę należy uzupełnić przez wprowadzenie dodatkowych składników odgrywających specjalną rolę.

---

* Efektywność działania osiąga się zarówno dzięki dobremu składowi masy, jak i dzięki konstrukcji elementu oraz technologii wyrobu; na skuteczność mają również wpływ warunki zewnętrzne (ciśnienie, temperatura), przy których zachodzi spalanie.

§ 4. SKŁADNIKI MAS

Substancje składające się na masę pirotechniczną można podzielić na następujące grupy:

a. Utleniacze.
b. Substancje palne (paliwa pirotechniczne).
c. Substancje nadające barwę płomieniowi.
d. Substancje dymotwórcze dymów kolorowych.
e. Substancje dymotwórcze dymów zasłonowych.
f. Substancje wzmacniające efekt specjalny (natężenie światła*, barwę płomienia itp.).
g. Lepiszcza** — substancje zapewniające odpowiednią wytrzymałość mechaniczną elementów ogniowych.
h. Flegmatyzatory zmniejszające wrażliwość mas.
i. Stabilizatory zwiększające stałość mas.
j. Substancje przyśpieszające lub zmniejszające szybkość palenia.
k. Substancje ułatwiające wyrób mas (rozpuszczalniki żywic itp.).

W niektórych przypadkach ten sam składnik może spełniać w masie pirotechnicznej szereg rozmaitych funkcji. Na przykład, w masie o świetle zielonym — złożonej z 86% chloranu barowego i 14% szelaku — chloran barowy jest równocześnie utleniaczem i substancją nadającą płomieniowi barwę zieloną; natomiast szelak jest i substancją palną, i lepiszczem.

W masie Jerszowa, służącej do otrzymania dymu zasłonowego, złożonej z 20% chloranu potasowego, 20% naftalenu, 10% węgla drzewnego i 50% chlorku amonowego, naftalen jest substancją palną, ale jednocześnie spełnia funkcję substancji dymotwórczej, gdyż w czasie palenia część naftalenu sublimuje, a jego pary kondensując się w powietrzu tworzą cząstki dymu.

W II, III i IV rozdziale omówiono stosowane obecnie w pirotechnice utleniacze, substancje palne i lepiszcza oraz podano ich własności fizykochemiczne. O innych grupach składników (substancje dymotwórcze, sole barwiące płomień i inne) będzie mowa w drugiej części książki.

---

* Natężenie światła — inaczej nazywamy światłością w odróżnieniu od natężenia oświetlenia, które oznacza inną wielkość (patrz rozdział XIII, § 1).

** Lepiszcza będące substancjami organicznymi odgrywają zawsze w masach pirotechnicznych rolę substancji palnych. Równocześnie spełniają one funkcje stabilizatorów, a niekiedy również i opóźniaczy.

Bibliografia

1. I. W. Bystrow: *Kratkij kurs pirotechnii*, Oborongiz, Moskwa, 1940.
2. N. F. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo plamieni*, Oborongiz, Moskwa-Leningrad, 1939.
3. P. G. Diemidow: *Osnowy gorienija wieszczestw*, Izd. Min. Kom. Choz. RSFSR, Moskwa, 1951.
4. A. G. Gorst: *Porocha i wzrywczatyje wieszczestwa*, Oborongiz, Moskwa, 1949, r. XII, str. 198—222.
5. N. A. Szilling: *Wzrywczatyje wieszczestwa i snarjażenije bojepripasow*, 1946, r. V, Pirotiechniczeskije sriedstwa, Oborongiz, Moskwa, str. 244—314.
6. A. A. Frejman: *Kratkij kurs pirotiechniki*, Oborongiz Moskwa, 1940.
7. W. M. Sołodownikow: *Pirotiechnika (Proizwodstwo i zżiganije fiejerwierka)*, Oborongiz, Moskwa 1938.

Rozdział II

UTLENIACZE

Podstawę każdej masy pirotechnicznej stanowi mieszanina substancji palnej z utleniaczem.

Palenie masy pirotechnicznej przebiega zwykle wolniej, jeżeli reakcja nie odbywa się kosztem tlenu utleniacza, lecz kosztem tlenu z powietrza*; dlatego też w pirotechnice stosuje się o wiele rzadziej mieszaniny bez utleniaczy niż mieszaniny z utleniaczami.

Utleniaczami są najczęściej związki tlenowe; spotyka się jednak również utleniacze nie zawierające tlenu.

Oto przykład beztlenowej reakcji palenia:

$$CCl_4 + 2Zn = C + 2ZnCl_2.$$

Utleniaczem jest tutaj czterochlorek węgla.

Wiele czynnych metali (magnez, aluminium) łącząc się z fluorem wydziela nawet więcej ciepła niż przy łączeniu się z tlenem. Dlatego łatwo sobie można wyobrazić takie masy, w których utleniaczami będą związki fluoroorganiczne** lub fluorki mało czynnych metali

$$PbF_2 + Mg = Pb + MgF_2.$$

W dalszej części książki będą rozpatrywane jedynie te utleniacze, których działanie utleniające jest uwarunkowane obecnością w nich tlenu.

§ 1. DOBÓR UTLENIACZY I ICH KLASYFIKACJA

Utleniacz powinien być substancją stałą o temperaturze topnienia powyżej 50—60° C. Poza tym powinien:

1. Zawierać w sobie możliwie największą ilość tlenu.
2. Łatwo oddawać tlen podczas palenia masy pirotechnicznej.

---

* Wyjątkiem jest przypadek, gdy drobno sproszkowane substancje palne są zawieszone w postaci pyłów w powietrzu, to znaczy, gdy powierzchnia zetknięcia substancji palnej z powietrzem jest bardzo duża.

** Ftor i jewo sojedinienia, tom I, przeklad z angielskiego pod red. I. L. Knunjanca, Moskwa, 1953 str. 363.

3. Być trwały w granicach od —60 do +60°C (woda nie powinna go rozkładać).
4. Nie być higroskopijny.
5. Nie wywierać działania toksycznego.
6. Nie być deficytowy.

Specjalną uwagę zwrócić należy na to, aby masy zrobione na podstawie dobranego utleniacza nie były nadmiernie wrażliwe na bodźce mechaniczne i aby nie miały zbyt silnych własności wybuchowych.

Oprócz tego, dobierając utleniacz do mas świetlnych należy brać pod uwagę intensywność promieniowania produktów rozkładu utleniacza w różnych częściach widma. I tak na przykład w masach ogni sygnalizacyjnych nie należy stosować takich utleniaczy, których wprowadzenie zmieniłoby barwę płomienia (np. nie należy używać soli sodowych w masach przeznaczonych do wyrobu ogni czerwonych, zielonych lub niebieskich).

Ważne jest również, aby utleniacze zapewniły wymaganą prędkość palenia się masy.

Jako utleniacze w masach pirotechnicznych stosuje się następujące związki:

Sole

a) azotany — $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, KNO_3, $NaNO_3$;
b) chlorany — $KClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$;
c) nadchloran — $KClO_4$.

Nadtlenki

Nadtlenek baru — BaO_2.

Tlenki

a) żelaza — Fe_3O_4 i Fe_2O_3;
b) manganu — MnO_2;
c) ołowiu — Pb_3O_4.

Związki polinitrowe: trójnitrotoluen, heksogen (według danych M. A. Budnikowa i I. W. Bystrowa).

Oprócz wymienionych w masach pirotechnicznych można stosować takie utleniacze, jak Na_2SO_4, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $NaClO_4$, NH_4ClO_4, $KMnO_4$, NH_4NO_3, $Pb(NO_3)_2$, PbO_2, SrO_2, SiO_2, CuO i in.

Dwuchromian potasowy rzadko bywa stosowany w pirotechnice dlatego, że ilość tlenu, którą wydziela, jest niewielka (16% ciężaru utleniacza), natomiast ilość ciepła zużyta na jego rozkład jest stosunkowo duża:

$$K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + 1{,}5\ O_2 - 140\ \text{kcal}.$$

Należy dodać, że pył dwuchromianu potasowego wywiera niezwykle silne działanie żrące na błony śluzowe organizmu ludzkiego.

Stosowanie związków wielonitrowych jako utleniaczy ma tę wadę, że na ogół znacznie podwyższa wrażliwość mas pirotechnicznych i wybitnie zwiększa ich własności wybuchowe.

§ 2. WŁASNOŚCI UTLENIACZY

Fizykochemiczne własności utleniaczy podano w tablicy 1. Temperatury topnienia utleniaczy interesują nas dlatego, że intensywny rozkład utleniaczy przebiega w większości przypadków jedynie w temperaturze równej lub nawet nieco wyższej od ich temperatury topnienia.

Należy jednakże wyraźnie odróżniać rozkład termiczny utleniacza jako indywiduum od jego rozkładu w obecności ciał palnych, gdy wchodzi on w skład mas pirotechnicznych.

W kolumnie piątej tablicy 1 podano najbardziej prawdopodobne równania rozkładu utleniaczy, jako składników mas pirotechnicznych.

Podczas palenia się mas pirotechnicznych chlorany potasowy i barowy oraz nadchloran potasowy rozkładają się z utworzeniem chlorków.

Rozkład azotanów metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych przebiega etapami. Na przykład:

1. $2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2 - 47$ kcal
2. $2NaNO_2 = Na_2O_2 + N_2 + O_2 - 57$ kcal
3. $Na_2O_2 = Na_2O + 0{,}5O_2 - 18$ kcal

$2NaNO_3 = Na_2O + N_2 + 2{,}5\ O_2 - 122$ kcal.

W tych wypadkach, gdy jako substancję palną stosuje się niemetale (węgiel, siarkę, fosfor) lub paliwa organiczne, rozkład azotanów kończy się na utworzeniu tlenków metali* (w danym przypadku Na_2O); wtedy natomiast, gdy temperatura palenia mas nie jest wysoka, w produktach palenia znajdują się znaczne ilości azotynów (np. podczas palenia się mieszaniny azotanu sodowego z cukrem mlekowym). W przypadku stosowania substancji palnych bardzo energicznych, tzn. magnezu metalicznego lub alu-

* Szczegóły o produktach rozkładu termicznego azotanów oraz o granicznych temperaturach istnienia azotynów i nadtlenków metali alkalicznych patrz — Leschewski, Berichte, 72, 1769, 1939.

Utleniacz	Ciężar cząsteczkowy	Ciężar właściwy	Temperatura topnienia °C	Równanie reakcji rozkładu (przy paleniu mas)
1	2	3	4	5
$KClO_3$	123	2,3	370	$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$
$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	322	3,2	414	$Ba(ClO_3)_2 = BaCl_2 + 3O_2$
$KClO_4$	139	2,5	rozkłada się w temp. ok. 610°C	$2KClO_4 = 2KCl + 4O_2$
$NaNO_3$	85	2,2	308	$2NaNO_3 = Na_2O + N_2 + 2{,}5O_2$
KNO_3	101	2,1	336	$2KNO_3 = K_2O + N_2 + 2{,}5O_2$
$Sr(NO_3)_2$	212	2,9	645	$Sr(NO_3)_2 = SrO + N_2 + 2{,}5O_2$
$Ba(NO_3)_2$	261	3,2	592	$Ba(NO_3)_2 = BaO + N_2 + 2{,}5O_2$
NH_4NO_3	80	1,7	169	$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2 + 0{,}5O_2$ $NH_4NO_3 = 2H_2 + N_2 + 1{,}5O_2$
$CaSO_4$	136	3,0	1450	$CaSO_4 = CaS + 2O_2$
$BaSO_4$	233	4,5	1580	$BaSO_4 = BaS + 2O_2$
BaO_2	169	5,0	rozkłada się przy czerwonym żarze	$BaO_2 = BaO + 0{,}5O_2$ $BaO_2 = Ba + O_2$
Fe_3O_4	232	5,2	1527	$Fe_3O_4 = 3Fe + 2O_2$
MnO_2	87	5,0	odszczepia tlen >530°C	$MnO_2 = MnO + 0{,}5O_2$ $MnO_2 = Mn + O_2$
Pb_3O_4	686	9,1	ogrzewany rozkłada się na PbO i O_2	$Pb_3O_4 = 3Pb + 2O_2$
H_2O	18	1,0	0	$H_2O = H_2 + 0{,}5O_2$
$C_7H_5N_3O_6$	227	1,7	80	$C_7H_5N_3O_6 = 7C + 1{,}5N_2 + 2{,}5H_2 + 3O_2$

* Ułożono według kalendarzy: E. Bricke, A. Kapustinskij,
** A. Szidłowskij: *Woda kak okislitiel w pirotiechniczeskich sosta-*

utleniaczy*

Tablica 1

Ilość g tlenu ze 100 g utleniacza	Ilość g utleniacza zużywana na 1 g tlenu	Ciepło tworzenia kcal/mol		Ciepło rozkładu utleniacza kcal/g	Zastosowanie
		utleniacza	produktów rozkładu		
6	7	8	9	10	11
39	2,55	96	106	+0,08	w masach ogni sygnalizacyjnych, dymnych, pozorujących
30	3,35	177 (sól bezwodna)	205	+0,09	jedynie do ogni zielonych; zastosowanie ograniczone, gdyż daje niebezpieczne, wrażliwe masy
46	2,16	108	106	- 0,01	w masach zapalających, w masach ogni sygnalizacyjnych
47	2,13	111	101	—0,70	w masach oświetlających, w masach ogni żółtych; higroskopijny
40	2,53	119	87	—0,75	w masach podpalowych
38	2,65	231	142	—0,42	w masach smugowych ognia czerwonego
30	3,27	237	133	—0,40	w masach oświetlających smugowych, zapalających, ognia zielonego
20 60	5,00 1,67	88	H_2O 57 (para)	+0,32 —1,10	małe zastosowanie, higroskopijny
47	2,13	338	111	—1,67	w masach zapalających
27	3,64	340	102	—1,02	niekiedy w masach zapalających
9 18	10,59 5,30	150	BaO 133 —	—0,10 —0,89	w masach podpalowych
28	3,34	266	—	—0,14	w masach termitowych-zapalających
18 37	5,44 2,72	125	MnO 93	—1,44	w masach termitowych-zapalających
9	10,71	175	—	—0,26	niekiedy w masach podpalowych i zapalających
89	1,12	68	—	—3,77	rozkład wody ma miejsce przy użyciu soli zawierających wodę krystalizacyjną**
42	2,36	13		—0,06	w masach fotoblyskowych i zapalających

Tiermiczeskije konstanty nieorganiczeskich wieszczestw, Moskwa 1949.
wach, DAN SSSR, 51, wyd. 2, 127, 1946.

minium, może zachodzić jeszcze dalszy rozkład azotanu. I tak reakcja palenia mieszaniny azotanu barowego z magnezem może być wyrażona równaniem

$$Ba(NO_3)_2 + 6Mg = Ba + N_2 + 6MgO + 646 \text{ kcal.}$$

Należy zaznaczyć, że reakcji magnezu z tlenkiem barowym towarzyszy wydzielenie się tylko nieznacznej ilości ciepła:

$$BaO + Mg = Ba + MgO + 12 \text{ kcal.}$$

W tablicy 1 podano równanie rozkładu wybuchowego czystego azotanu amonowego oraz równanie jego rozkładu przy wybuchu amonali zawierających 35—40% aluminium*.

Równania rozkładu siarczanu barowego i wapniowego podano dla tego przypadku, gdy produktami reakcji są siarczki. Podczas palenia mieszaniny siarczanów z magnezem lub aluminium bez dostępu powietrza nie tworzy się dwutlenek siarki, gdyż taka reakcja odbywałaby się z wydzieleniem małej ilości ciepła.

$$BaSO_4 + Mg = BaO + MgO + SO_2 + 8 \text{ kcal.}$$

Natomiast reakcja połączona z utworzeniem siarczków jest bardzo egzotermiczna:

$$BaSO_4 + 4Mg = BaS + 4MgO + 345 \text{ kcal.}$$

Redukcja nadtlenku baru i dwutlenku manganu może przebiegać w pewnych przypadkach podobnie do reakcji redukcji azotanów; a więc może wytworzyć się wolny metal.

Jako przykład może służyć reakcja palenia się termitu manganowo-glinowego:

$$3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3.$$

Tak samo przebiega reakcja palenia termitu żelazowo-glinowego: tlenek żelaza redukuje się do metalu.

Badania ostatnich lat** wykazały, że woda może odgrywać rolę utleniacza w masach, które zawierają jako substancje palne metale takie, jak magnez lub glin. Badania tego rodzaju mają wartość praktyczną choćby dlatego, że zmieniają nasze poglądy na rolę, jaką odgrywa woda krystalizacyjna soli będących utleniaczami w procesach palenia.

Nitrozwiązki mogą tylko wtedy odgrywać rolę utleniaczy w masach pirotechnicznych, gdy jednocześnie jako substancję palną używa się wysoko aktywne metale (magnez, glin i inne).

---

* Hofwimmer Z. Schiess u. Spr., 13, 169, 1918.

** A. Szidłowskij: *Woda kak okisłitiel w pirotiechniczeskich sostawach,* DAN SSSR, 51, wyd. 2, 127, 1945.

Reakcja palenia lub wybuchu mieszaniny trójnitrotoluenu z aluminium przebiega bez udziału tlenu powietrza i może być wyrażona równaniem:

$$C_7H_5N_3O_6 + 4Al = 2Al_2O_3 + 1{,}5N_2 + 2{,}5H_2 + 7C.$$

W kolumnie 6 tablicy 1 podano ilość tlenu, uwalniającego się przy rozkładzie stu gramów utleniacza. Dane liczbowe tej kolumny zostały obliczone na podstawie równań rozkładu utleniaczy (kolumna 5). Dodać należy, że pirotechnika powinna interesować tylko ta ilość tlenu, która czynnie uczestniczy w reakcji i zużywa się bezpośrednio na utlenienie substancji palnej; dane te umieszczono w kolumnie 6.

Jak widać z tablicy 1, ilość tlenu wydzielonego przez utleniacze (z wyjątkiem wody) wynosi mniej niż 60% ciężaru związku.

Dane w kolumnie 7 służą do obliczeń składu mieszanin podwójnych (patrz rozdział V).

W kolumnach 8 i 9 zestawiono dane o cieple tworzenia utleniaczy i produktów ich rozkładu.

W kolumnie 10 tablicy 1 podano istotne dane o utleniaczach, a mianowicie ilości ciepła pochłaniane lub wydzielane przy rozkładzie jednego grama utleniacza.

Aby przy paleniu mas uzyskać jak największą ilość ciepła, najwygodniej jest stosować utleniacze, do których rozkładu potrzeba użyć minimalną ilość ciepła. Jednak tego rodzaju masy są najbardziej wrażliwe na bodźce mechaniczne. Szczególnie wrażliwe i posiadające wybitne własności wybuchowe są takie masy, w których skład wchodzą utleniacze wydzielające ciepło przy rozkładzie, na przykład:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 + 20 \text{ kcal.}$$

Utleniacze, które przy rozkładzie wydzielają znaczne ilości ciepła, w pewnych warunkach mogą same, bez obecności substancji palnych, ujawniać znaczne własności wybuchowe i zachowywać się podobnie jak materiały wybuchowe. Na przykład — chlorany potasowy lub sodowy ogrzane powyżej temperatury topnienia wybuchają wskutek działania silnego bodźca mechanicznego*.

Powyższe odnosi się tym bardziej do chloranu barowego, zwłaszcza że przy jego rozkładzie wydziela się więcej ciepła (na jednostkę ciężaru) niż przy rozkładzie chloranów potasowego i sodowego.

---

* Szczegóły patrz I. Blinow *Chloratnyje i pierchloratnyje wzrywczatyje wieszczestwa*, Oborongiz, Moskwa, 1941, str. 40—45.

Nadchloran potasowy nie posiada własności wybuchowych*.

Z danych zamieszczonych w tablicy 1 wynika, że wszystkie utleniacze z wyjątkiem chloranów metali i azotanu amonowego rozkładają się pochłaniając ciepło, co w pewnym stopniu obniża ogólny bilans cieplny mas pirotechnicznych. Szczególnie jaskrawo przedstawia się zużycie ciepła na rozkład utleniaczy w przypadku siarczanów i tlenków metali.

Łatwość oddawania tlenu przez utleniacz oraz ilość ciepła potrzebna do rozkładu utleniacza są między sobą w ścisłym związku. Tak więc w procesie palenia mas pirotechnicznych chlorany znacznie łatwiej oddają tlen niż azotany; te ostatnie zaś łatwiej niż siarczany lub tlenki. Dodać należy, że dotąd siarczany i tlenki stosowano jedynie w mieszaninach z magnezem, glinem i niektórymi innymi substancjami wydzielającymi podczas palenia znaczną ilość ciepła.

Tablica 2

Substancja	KCl	$BaCl_2$	Na_2O	K_2O	SrO	BaO	Ba	Fe	Mn	Pb	C
Temperatura topnienia °C	768	900	~800	~800	2430	2196	710	1527	1242	327	> 3500
Temperatura wrzenia °C	1415	1440	—	—	—	—	1537	2740	1900	1755	3927

W tablicy 2 podano temperatury topnienia i wrzenia niektórych produktów rozkładu utleniaczy; na podstawie tych danych można wyrobić sobie pojęcie o ewentualnej obecności fazy gazowej lub ciekłych żużli podczas palenia mas, o intensywności dymienia podczas spalania itp.

§ 3. HIGROSKOPIJNOŚĆ UTLENIACZY

Wiele soli, które spełniają wymagania stawiane utleniaczom, wykazuje znaczną higroskopijność. Szczególnie higroskopijne są sole magnezu, wapnia, sodu i amonowe.

Ilość wody pochłanianej przez sole zależy od wilgotności i temperatury powietrza, od indywidualnych własności soli i od wielkości powierzchni zetknięcia z powietrzem.

---

* Według danych z ostatnich lat, wymagających potwierdzenia, nadchloran potasowy rozkłada się z wydzieleniem ciepła: $2KClO_4 = 2KCl + 4O_2 + 1$ kcal. Liczba ta jest niezwykle mała — stąd wynika, że nadchloran potasowy sam przez się nie może mieć własności wybuchowych.

Jeśli wilgotność względna powietrza w pomieszczeniu jest większa od wilgotności względnej powietrza znajdującego się bezpośrednio nad nasyconym roztworem soli, to sól będzie wchłaniać wilgoć z powietrza. W tych warunkach kryształy soli rozpływają się na powietrzu. Jeśli natomiast wilgotność względna powietrza w pomieszczeniu jest mniejsza od wilgotności względnej powietrza nad nasyconym roztworem soli, to na odwrót, sól będzie wysychać, a w niektórych przypadkach można będzie zaobserwować „wietrzenie", a więc utratę wody krystalizacyjnej.

Tak więc azotan sodowy rozpływa się przy wilgotności względnej powietrza ponad 77%, a schnie przy wilgotności mniejszej od tej wartości.

Wilgotność względna powietrza nad nasyconym roztworem soli może być obliczona jako iloraz prężności pary nad nasyconym roztworem soli (p) przez prężność pary wodnej nad czystą wodą (p_0) w tej samej temperaturze. Prężność pary wodnej podaje się zwykle w milimetrach słupa rtęci.

W ten sposób obliczona wilgotność względna nad nasyconym roztworem azotanu w temperaturze 20°C wynosi:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{13,5}{17,5} = 0,77, \text{ czyli } 77\%.$$

W tablicy 3 podano dane o „punktach higroskopijnych" soli — utleniaczy, to jest o wilgotnościach względnych powietrza nad nasyconymi roztworami soli, w temperaturze 20°C.

W tych przypadkach, gdy brak jest w ogóle danych o prężności pary nad nasyconym roztworem soli, o jej higroskopijności można sądzić według rozpuszczalności jej w wodzie. Ocena ta będzie wprawdzie niedokładna, jednakże można liczyć, że higroskopijność soli jest tym większa, im większa jest jej rozpuszczalność w wodzie.

Jak widać z tablicy 3, najmniej higroskopijne są sole: $Ba(NO_3)_2$, $KClO_4$, $KMnO_4$, $KClO_3$, a następnie $Ba(ClO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ i KNO_3.

Sole uznajemy jako higroskopijne wtedy, gdy prężność pary nad ich nasyconymi roztworami jest mniejsza niż prężność pary nad nasyconym roztworem azotanu potasowego.

Praktycznie biorąc, praca z solami, nad których roztworami utrzymuje się wilgotność względna poniżej 75—80%, jest trudna.

Wskutek znacznej higroskopijności zupełnie nie stosuje się w pirotechnice takich soli, jak $Mn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Sr(ClO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$.

Z tego samego powodu również i takie utleniacze, jak azotan sodowy, używane są do mas pirotechnicznych tylko wtedy, gdy masy te można izolować od wilgoci powietrza.

Tablica 3

Higroskopijność i rozpuszczalność utleniaczy*

Utleniacze	Wilgotność względna w % nad nasyconymi roztworami soli w temp. 20°C	Rozpuszczalność bezwodnych soli w wodzie				
		w g na 100 g roztworu				w molach na 1000 g roztworu w t=20°C
		t=0°C	t=20°C	t=50°C	t=100°C	
Chlorany:						
$KClO_3$	97	3	7	17	36	0,5
$Ba(ClO_3)_2$	94	17	26	37	51	0,9
$NaClO_3$	74	45	50	59	67	4,7
$Sr(ClO_3)_2$	—	—	64	—	—	2,5
Nadchlorany:						
$KClO_4$	99	0,7	1,7	5,1	18	0,1
NH_4ClO_4	96	11	18	30	—	1,5
$NaClO_4$	—	—	66	71	75	5,4
$Ba(ClO_4)_2$	—	67	74	79	85	2,2
Nadmanganiany:						
$KMnO_4$	99	2,7	6,0	14	24 (t=75°)	0,4
Azotany:						
$Ba(NO_3)_2$	99	4,8	8,1	15	25	0,3
KNO_3	92,5	12	24	46	71	2,4
$Pb(NO_3)_2$	94	27	34	44	56	1,0
$Sr(NO_3)_2$	86	28	42	48	50	2,0
$NaNO_3$	77	42	47	—	63	5;8
NH_4NO_3	67	54	64	78	91	8,0
$Mg(NO_3)_2$	63	33	41	46	73	2,8
$Ca(NO_3)_2$	55	50	56	74	78	3,4
$Mn(NO_3)_2$	33	50	57	77	—	3,2

* Dane przytoczone w tablicy wzięto z literatury podanej na końcu rozdziału ([8], [9], [10]).

Azotan strontowy można stosować w masach pirotechnicznych w przypadku, gdy nie ma w nim domieszek soli magnezowych i wapniowych podnoszących higroskopijność soli.

Całkowicie nie stosuje się jako utleniaczy soli metali ciężkich. Przyczyną tego jest ich deficytowość, stosunkowo niewielka zawartość w nich tlenu oraz okoliczność, że w mieszaninie z takimi metalami, jak magnez, cynk itd., w razie obecności niewielkiej ilości wody, może łatwo przebiegać reakcja wymiany, na przykład:

$$Pb(NO_3)_2 + Mg = Pb + Mg(NO_3)_2.$$

Ogólnie biorąc, w celu zapewnienia dostatecznej stałości mas zawierających jako substancję palną metale czynne (magnez, cynk itd.), należy stosować jako utleniacze przede wszystkim sole metali, które stoją w szeregu napięciowym (tablica 4) wyżej od metali użytych w masie.

W masach, które jako substancje palne mają magnez, można praktycznie użyć jako utleniaczy tylko rozpuszczalne związki potasu, baru, strontu i sodu (sole litu są drogie, a sole wapnia — higroskopijne).

Tablica 4

Normalne potencjały elektrod E_0 w temperaturze 25°C (szereg napięciowy)

Elektroda	E_0* woltów	Elektroda	E_0 woltów
Li/Li^+	+3,01	Tl/Tl^+	+0,34
K/K^+	+2,92	Sn/Sn^{++}	+0,14
Ba/Ba^{++}	+2,92	Pb/Pb^{++}	+0,13
Sr/Sr^{++}	+2,89	$Pt(H_2)/H^+$	0,00
Ca/Ca^{++}	+2,84	Cu/Cu^{++}	−0,34
Na/Na^+	+2,71	Cu/Cu^+	−0,51
Mg/Mg^{++}	+2,38	Hg/Hg^+	−0,80
Al/Al^{+++}	+1,66	Hg/Hg^{++}	−0,80
Mn/Mn^{++}	+1,05	Ag/Ag^+	−0,80
Zn/Zn^{++}	+0,76	Au/Au^+	−1,7
Fe/Fe^{++}	+0,44	$Pt(F^-)/F_2$	−2,8

* Wartości E_0 wzięto z książki N. Izgaryszewa i S. Gorbaczewa: *Kurs tieorieticzeskoj elektrochimii*, Goschimizdat, Moskwa—Leningrad 1951.

§ 4. WYMAGANIA TECHNICZNE STAWIANE UTLENIACZOM

Utleniacze stosowane w pirotechnice powinny odpowiadać następującym wymaganiom.

1. Posiadać maksymalną zawartość substancji podstawowej (zwykle ponad 98—99%).
2. Minimalną zawartość wilgoci (najczęściej dziesiąte części procentu).
3. Małą ilość soli higroskopijnych i soli metali ciężkich.
4. Wodne roztwory utleniaczy powinny mieć reakcję obojętną.
5. Utleniacze nie powinny zawierać zanieczyszczeń w postaci substancji palnych lub twardych (piasek, szkło itd.), podwyższających wrażliwość mas na bodźce mechaniczne.
6. Utleniacze nie mogą zawierać domieszek, które by obniżały stałość chemiczną mas przy przechowywaniu (np. obecność bromianów w chloranach) lub które by osłabiały efekt specjalny.

Ponadto utleniacze powinny być odpowiednio rozdrobnione.

Jako przykład podajemy warunki techniczne na azotan barowy mielony:

1.	$Ba(NO_3)_2$	$> 98{,}5\%$
2.	Wilgotność	$< 0{,}5\%$
3.	Zanieczyszczenia nierozpuszczalne w wodzie	$< 0{,}3\%$
4.	Chlorki w przeliczeniu na $BaCl_2$	$< 0{,}1\%$
5.	Metale ciężkie	ślady
6.	Reakcja roztworu wodnego na lakmus	obojętna
7.	Stopień rozdrobnienia — przechodzi przez sito nr 40.	

Chlorki są niepożądanymi domieszkami utleniaczy; są one higroskopijne, o czym świadczą poniższe dane:

Sól	KCl	NaCl	NH_4Cl	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Wilgotność względna nad roztworem nasyconym w temp. 20°C	86%	77%	80%	33%

Jak wpływa dodatek chlorków na higroskopijność soli, widać z niżej podanych liczb:

Jakość soli $KClO_3$	chem. cz.	+ 0,05% KCl	+ 0,1% KCl
Zawartość wilgoci po przetrzymaniu soli w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej	0,1%	0,3%	0,9%

Bibliografia

1. *Sprawocznik chimika*, t. II, GNTI Chim. Litieratury, Moskwa — Leningrad, 1951.
2. M. E. Pozin: *Tiechnologija minieralnych solej*, Goschimizdat, Moskwa, 1949.
3. M. A. Minowicz: *Soli azotnoj kisloty (nitraty)*, Goschimizdat, Moskwa, 1946.
4. W. Ja. Smirnow: *Pirotiechniczeskije matieriały*, Oborongiz, Moskwa, 1939.
5. S. S. Szrajbman: *Proizwodstwo biertoletowoj soli i drugich chloratow*, GONTI, Moskwa, 1938.
6. A. Seidell: *Solubilities of inorganic and organic Compounds*, New York, vol. 1, 1940.
7. N. E. Piestow: *Fizyko-chimiczeskije swojstwa ziernistych i poroszkoobraznych produktow*, Izd. AN SSSR, Moskwa, 1947.
8. H. Landolt, R. Börnstein: *Physikalisch-chemische Tabellen*, Berlin, 1931.
9. A. Marshall: *Explosives*, London, vol. II, 1919.
10. Diesnis: *Bull. Soc. Chim. de France;* 11, 1935, str. 1901.
11. Normy GOST i warunki techniczne na odpowiednie materiały (patrz załącznik na końcu książki).

Rozdział III

SUBSTANCJE PALNE

W niniejszym rozdziale omawia się substancje palne (paliwa pirotechniczne) w wąskim znaczeniu tego słowa, to jest substancje, które w masach pirotechnicznych nie spełniają żadnych funkcji dodatkowych.

Substancje palne, będące równocześnie lepiszczami lub substancjami dymotwórczymi, będą omawiane w rozdziałach następnych.

§ 1. DOBÓR I PODZIAŁ SUBSTANCJI PALNYCH*

Dobierając paliwo odpowiednie dla masy pirotechnicznej należy mieć na uwadze wszystkie wymagania stawiane masom pirotechnicznym, a szczególnie warunek uzyskania odpowiedniego efektu specjalnego.

Najlepszy efekt specjalny w masach zapalających, oświetlających, smugowych oraz fotoblyskowych osiąga się w wysokiej temperaturze ich palenia. W związku z tym konieczne jest stosowanie takiej substancji palnej, która wydziela jak największą ilość ciepła.

Wysoka temperatura palenia mas dymnych jest niepożądana; toteż często dobiera się dla nich substancję palną średniokaloryczną albo też sprawdza się czy paliwo spala się niecałkowicie (spalanie węgla na CO).

Wielkie znaczenie mają własności fizykochemiczne produktów utlenienia substancji palnych. Przede wszystkim należy znać stan skupienia produktów utlenienia w temperaturze pokojowej i w temperaturze płomienia. I tak w masach oświetlających nadmierna ilość gazów, wydzielających się przy paleniu, może okazać się szkodliwa, gdyż zmniejszy zawartość cząstek stałych i ciekłych znajdujących się w płomieniu; natomiast przy paleniu mas

* Substancje palne stosowane w mieszaninach pirotechnicznych odgrywają rolę paliw pirotechnicznych, dlatego substancje te nazywane są także paliwami pirotechnicznymi lub wprost paliwami.

dymnych powinno się tworzyć dużo gazów, gdyż zapewnia to regularne wyrzucanie w powietrze cząstek substancji dymotwórczych. Produkty palenia termitów powinny przez pewien czas być ciekłe, gdyż tylko wtedy uzyska się odpowiedni efekt zapalający.

Przy doborze paliw należy uwzględnić intensywność promieniowania światła wydzielanego przez produkty jego utlenienia, jak również rozkład promieniowania w różnych częściach widma.

Przy doborze paliwa odgrywa również wielką rolę łatwość, z jaką można przeprowadzić jego utlenienie. Na przykład krzem lub grafit z największym trudem ulegają utlenieniu nawet przy użyciu najenergiczniejszych utleniaczy (palenie w czystym tlenie lub zmieszanie go z chloranem), wskutek czego zastosowanie ich jest niezwykle ograniczone. Aluminium, wzięte w postaci odpowiednio delikatnie zmielonego pyłu, pali się dostatecznie energicznie zarówno z tlenem powietrza*, jak i z tlenem utleniacza. Magnez, który jest jedną z najłatwiej utleniających się substancji, może spalać się całkowicie z tlenem powietrza nawet nie będąc dokładnie zmielony. Zdolność palenia się za pomocą tlenu powietrza jest dla substancji palnych stosowanych do mas pirotechnicznych bardzo pożądana, a w niektórych przypadkach wręcz konieczna, na przykład dla substancji palnych używanych w niektórych środkach zapalających i dymnych.

Większość substancji palnych utlenia się bardzo łatwo i dlatego ich mieszaniny z utleniaczami są niezwykle wrażliwe na uderzenie lub tarcie lub też mają bardzo niską temperaturę zapłonu. Jako przykład można podać biały fosfor, który nie tylko nie daje się mieszać z utleniaczami, ale którego nie można nawet trzymać na powietrzu z obawy przed samozapaleniem. Również ograniczona jest możliwość stosowania mieszanin czerwonego fosforu z utleniaczami; mieszaniny fosforu czerwonego z chloranami niemal nieuchronnie zapalają się same, a mieszaniny z innymi utleniaczami (np. z azotanami) posiadają nadzwyczaj wielką wrażliwość na uderzenie i tarcie.

Jest pożądane, aby jednostka ciężaru substancji palnej zużywała jak najmniejszą ilość tlenu do spalenia, duża bowiem zawartość utleniacza w masie prowadzi do zmniejszenia ilości substancji palnej, a w rezultacie — do zmniejszenia ilości wydzielanego ciepła.

Oprócz tego, wybierając substancję palną, należy upewnić się o dostatecznej stałości chemicznej otrzymanej z niej masy. Nale-

---

* Mamy tu na myśli palenie w powietrzu zawiesiny pyłu lub sproszkowanego aluminium.

ży uwzględnić, że niektóre kombinacje paliwa z utleniaczami, na przykład mieszaniny chloranu z siarką (szczegóły patrz w rozdz. XII), są niedostatecznie stałe chemicznie.

Reasumując, substancje palne stosowane w masach pirotechnicznych powinny odpowiadać następującym zasadniczym wymaganiom:

1. Powinny dać odpowiedni efekt cieplny, zapewniający najlepszy efekt specjalny masy.
2. Powinny mieć dostateczną łatwość utleniania się tlenem utleniacza lub powietrza.
3. Powinny wykazywać stałość chemiczną i fizyczną w granicach od —60 do +60°C i być — o ile możności — odporne na działanie słabych kwasów i zasad.
4. Powinny być niehigroskopijne.
5. Powinny zużywać do spalenia minimalną ilość tlenu.
6. Powinny przy paleniu dawać produkty zapewniające otrzymanie najlepszego efektu specjalnego masy.
7. Powinny być łatwe do zmielenia.
8. Nie powinny być toksyczne.
9. Powinny być łatwo dostępne i tanie.

Substancje palne stosowane w masach pirotechnicznych dzielą się na nieorganiczne i organiczne.

S u b s t a n c j e p a l n e n i e o r g a n i c z n e:

1. *Metale:* magnez, aluminium, cynk, stopy aluminium — magnez (AM), stopy aluminium-krzem, żelazokrzem i inne. Rzadziej wykorzystuje się żelazo, antymon, cyrkon. Szczególną rolę spełniają w pirotechnice magnez, aluminium i ich stopy.
2. *Niemetale:* fosfor, siarka, węgiel (drzewny, sadza lub grafit).
3. *Siarczki:* trójsiarczek fosforu (P_4S_3), trójsiarczek antymonu (Sb_2S_3), piryt (FeS_2); znacznie rzadziej stosuje się realgar (As_2S_2) i trójsiarczek arsenu (As_2S_3).
4. *Krzemek* wapniowy ($CaSi_2$).

S u b s t a n c j e p a l n e o r g a n i c z n e:

1. *Węglowodory* alifatyczne i aromatyczne oraz ich mieszaniny: benzyna, nafta, ropa naftowa, benzen, terpentyna i inne.
2. *Węglowodany:* skrobia, cukier mleczny i trzcinowy, celuloza (opiłki drzewne).
3. *Inne substancje organiczne:* metaldehyd itp.

§ 2. WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SUBSTANCJI PALNYCH

Ilość ciepła Q_1, wydzielana przy spalaniu jednego grama substancji tlenem powietrza, może być miarą kaloryczności tej substancji.

Q_1 oblicza się jako iloraz ciepła tworzenia się gramocząsteczki tlenku Q przez iloczyn $m \cdot A$, gdzie A oznacza ciężar atomowy, m — liczbę atomów w cząsteczce tlenku.

Także ilość ciepła Q_2, wydzielana przy tworzeniu się jednego grama tlenku, może służyć w pewnym stopniu jako miara kaloryczności masy, w której substancja palna spala się kosztem tlenu utleniacza.

Wartość Q_3, będąca ilorazem ciepła tworzenia się gramocząsteczki tlenku przez n (ilość atomów w cząsteczce tlenku), pozwala sądzić w pewnej mierze o temperaturze spalania pierwiastka, gdyż w pierwszym przybliżeniu temperatura reakcji spalania jest proporcjonalna do ilości ciepła przypadającego na 1 gramatom, czyli jest proporcjonalna do Q_3.

W tablicy 5 zestawiono dane dotyczące ilości ciepła uzyskiwanego przy spalaniu niektórych pierwiastków.

Tablica 5

Ciepło tworzenia się tlenków* najbardziej kalorycznych pierwiastków

Pierwiastek		Tlenek		Ciepło tworzenia się tlenku w kcal			
Symbol	A	Wzór	M	Q (na mol tlenku)	$Q_1 = \frac{Q}{mA}$	$Q_2 = \frac{Q}{M}$	$Q_3 = \frac{Q}{n}$
Be	9,0	BeO	25	138	15,3	5,5	69
Al	27,0	Al_2O_3	102	393	7,3	3,9	79
B	10,8	B_2O_3	70	302**	14,0	4,3	60
Li	6,9	Li_2O	30	142	10,3	4,7	47
H	1,0	H_2O	18	68	34,2	3,8	23
Mg	24,3	MgO	40	146	6,0	3,6	73
Ca	40,1	CaO	56	152	3,8	2,7	76
Si	28,1	SiO_2	60	208	7,4	3,5	69
Ti	47,9	TiO_2	80	218	4,6	2,7	73
V	51,0	V_2O_5	182	437	4,3	2,4	62
P	31,0	P_2O_5	142	360	5,8	2,5	51
C	12,0	CO_2	44	94	7,8	2,1	31
Zr	91,2	ZrO_2	123	258	2,8	2,1	86

* Dane według kalendarza: *Tiermiczeskije konstanty nieorganiczeskich wieszczestw*, 1949 [1].

** Ciepło tworzenia się B_2O_3 według kalendarza F. Rossini [14].

Największe ilości ciepła wydzielają się przy utlenianiu trzynastu następujących pierwiastków: berylu, glinu, boru, litu, wodoru, magnezu, wapnia, krzemu, tytanu, wanadu, fosforu, węgla i cyrkonu. Spośród wymienionych pierwiastków najwyższe tempe-

ratury podczas palenia powinny dawać cyrkon, glin, wapń, magnez, a najniższe — wodór, węgiel, lit i fosfor. Jednakże dotąd na szeroką skalę stosuje się jedynie glin, magnez, fosfor i węgiel.

Jako podstawowe wysokokaloryczne paliwo należy uznać aluminium — metal stanowiący jeden z podstawowych składników skorupy ziemskiej, otrzymywany przemysłowo w wielkich ilościach: światowa produkcja aluminium wynosiła w 1943 roku ponad dwa miliony ton. Na drugim miejscu należy postawić magnez, którego produkcja roczna wynosiła w roku 1941 około 80 000 ton.

W o d ó r stosuje się wyłącznie w formie związanej w postaci związków organicznych. Istnieje również możliwość stosowania wodoru w postaci wodorków niektórych metali.

B e r y l jest metalem rzadkim. Produkcja światowa tego pierwiastka nie przewyższa 1—2 tysięcy ton. Jako paliwo pirotechniczne beryl nie był badany, jednak można przypuszczać, że masy oparte na nim mogą posiadać cenne własności.

B o r krystaliczny jest paliwem dostatecznie aktywnym. Są podstawy do przypuszczenia, że znajdzie on w przyszłości zastosowanie w pirotechnice.

Tablica 6

Ciepło tworzenia się tlenków pierwiastków o średniej kaloryczności

Pierwiastek		Tlenek		Ciepło tworzenia się w kcal			
Symbol	A	Wzór tlenku	M	Q (na mol tlenku)	$Q_1 = \frac{Q}{mA}$	$Q_2 = \frac{Q}{M}$	$Q_3 = \frac{Q}{n}$
Na	23,0	Na_2O	62	99	2,2	1,6	33
K	39,1	K_2O	94	85	1,1	0,9	29
Sr	87,6	SrO	104	141	1,6	1,4	70
Ba	137,4	BaO	153	133	1,0	0,8	66
Zn	65,4	ZnO	81	83	1,3	1,0	41
Ce	140,1	CeO_2	172	233	1,7	1,4	78
C	12,0	CO	28	26	2,2	0,9	13
Hf	178,6	HfO_2	211	271	1,5	1,3	90
Th	232,1	ThO_2	264	293	1,3	1,1	98
As	74,9	As_2O_5	230	219	1,5	1,0	31
Sb	121,8	Sb_2O_5	324	230	0,9	0,7	33
S	32,1	SO_2	64	71	2,2	1,1	24
Se	79,0	SeO_2	111	56	0,7	0,5	19
Cr	52,0	Cr_2O_3	152	273	2,6	1,8	55
Mn	54,9	MnO	71	93	1,7	1,3	46
Fe	55,8	Fe_2O_3	160	195	1,7	1,2	39

Lit jest metalem nadzwyczaj energicznie reagującym z wilgocią i tlenem powietrza, dlatego trudne jest stosowanie go w postaci metalicznej lub w postaci stopów.

Również trudne byłoby stosowanie jako paliwa sproszkowanego wapnia. Wapń w temperaturze pokojowej reaguje energicznie z wilgocią i tlenem powietrza. Natomiast jest zupełnie możliwe stosowanie stopów wapnia.

Tablica 7

Własności fizykochemiczne stosowanych w pirotechnice pierwiastków i ich tlenków*

Pierwiastek	Ciężar właściwy	Temperatura zapłonu proszku w powietrzu °C	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Ilość substancji spalanej przy użyciu 1 g tlenu, g	Tlenek	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C
Be	1,8	>800	1284	2970	0,56	BeO	2520	(3900)
Al	2,7	>800	660	~2400	1,12	Al_2O_3	2050	2980
B krysł.	2,3	>900	2300	2550	0,45	B_2O_3	800—1100 mięknie	—
Li	0,5	180	179	1380	0,87	Li_2O	>1700	—
H	—	—	gaz	—	0,12	H_2O	0	100
Mg	1,7	550	651	1100	1,52	MgO	2800	(~3100)
Ca	1,5	~600	849	1487	2,50	CaO	2572	2850
Si	2,3	>900	1490	~2400	0,88	SiO_2	1710	2230
Ti	4,5	610	1800	(~3000)	1,50	TiO_2	1800	<3000
V	5,9	—	1715	(~3000)	1,27	V_2O_5	690	2245
P czerw.	2,2	260	~600	—	0,78	P_2O_5	563	—
C(grafit)	2,2	—	>3000	—	0,38	CO_2	gaz	—
C(grafit)	2,2	—	>3000	—	0,75	CO	gaz	—
Zr	6,5	~400	1860	>2900	2,85	ZrO_2	2700	(4300)
Zn	7,1	~500	419	906	4,09	ZnO	—	1973
Fe	7,9	>500	1535	~2740	2,33	Fe_2O_3	1565	—
Sb	0,7	>600	630	1640	5,07	Sb_2O_3	635	1570
S	2,1	230	118	441	1,00	SO_2	gaz	—

* Tablica została zestawiona na podstawie krytycznego porównania danych z kalendarzy: M. Sławińskij: *Fiziko-chimiczeskije swojstwa elemientow;* Landolt: *Physikalische Chemische Tabellen* i innych [2], [16].

Krzem* trudno się utlenia, co stanowi poważną przeszkodę w użyciu go do mas pirotechnicznych, jednakże w stopach z magnezem, aluminium i innymi metalami mógłby dać dobre wyniki.

* N. F. Żirow podaje w książce *„Swieczenije pirotiechniczeskich płamień"*, że masa BaO_2 + Si pali się płomieniem koloru seledynowego.

T y t a n w stosunkowo niskich temperaturach łatwo może reagować nie tylko z tlenem, ale również i z azotem powietrza. Istnieje wprawdzie możliwość stosowania tytanu lub jego stopów w pirotechnice, jednakże jak dotąd produkcja jego jest zbyt mała, a ceny zbyt wysokie.

C y r k o n jest drogi i deficytowy. Masy z cyrkonem mają wysoką temperaturę płomienia i palą się intensywnie. Zaletą cyrkonu jest małe zużycie tlenu oraz znaczna odporność na korozję.

W tablicy 6 podano ciepła tworzenia się tlenków średniokalorycznych pierwiastków (według Q_1 i Q_2).

W tablicy 7 zestawiono własności fizykochemiczne niektórych pierwiastków omówionych w § 1 niniejszego rozdziału. Większość danych o temperaturach wrzenia metali i tlenków metali przekraczających 3000°C jest niepewna i dlatego odpowiednie cyfry podano w nawiasach. Temperatura wrzenia żelaza podawana jest (w zależności od źródła) od 2450 do 2800°C; przyjęliśmy jako najbardziej wiarygodną temperaturę 2740°C. Temperatura wrzenia MgO podawana jest w literaturze w granicach od 2800 do 3600°C.

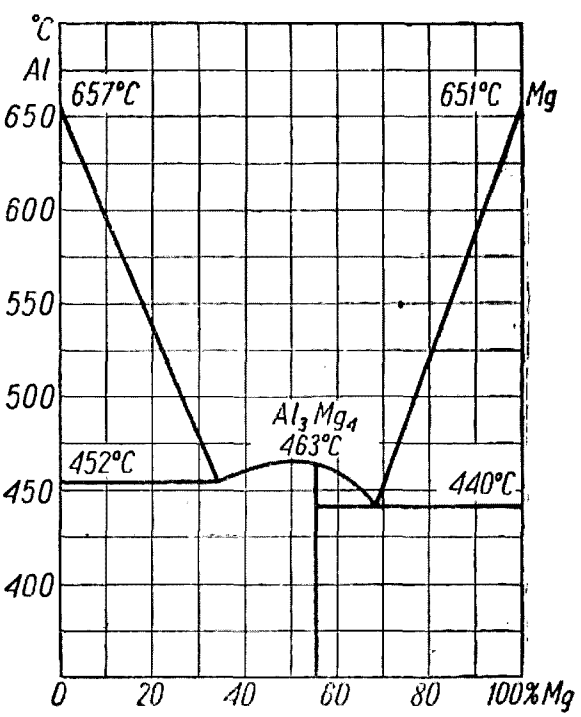
W szeregu metali drugiej grupy temperatury topnienia tlenków wzrastają poczynając od baru do magnezu, mianowicie:

Tlenek metalu	BaO	SrO	CaO	MgO
Temperatura topnienia (°C)	1923	2430	2572	2800 — (częściowo sublimuje).

Podobnego wzrostu należy oczekiwać również dla temperatur wrzenia tych tlenków. Biorąc pod uwagę, że temperatura wrzenia CaO wynosi 2850°C, dla temperatury wrzenia MgO należy przyjąć wartość około 3100°C.

Jak widać z danych zawartych w tablicy 7, najwięcej tlenu do spalenia wymaga wodór, a następnie węgiel (przy spalaniu na CO_2). Stąd wynika, że masy, w których paliwem są substancje organiczne, powinny zawierać bardzo dużo utleniacza, co powoduje zmniejszenie się substancji palnej w danej objętości.

Spośród stopów metali stoso-



Rys. 1. Wykres dla stopu Al—Mg

wanych w pirotechnice szczególną uwagę należy zwrócić na własności stopów aluminium-magnez (rys. 1).

Związek międzymetaliczny Al_3Mg_4 (stop aluminium zawierający 54% wagowych magnezu) ma ciepło tworzenia się +49 kcal/mol, ciężar właściwy 2,15 i temperaturę topnienia 463°C. Stop ten znacznie trudniej ulega korozji niż mieszaniny aluminium z magnezem o tym samym składzie. Stop ten cechuje znaczna kruchość, co ułatwia proces mielenia.

Stopy magnezu z aluminium zawierające 85—90% magnezu noszą nazwę e l e k t r o n u.

W tych przypadkach gdy nie jest wymagana duża ilość ciepła, jak również wysoka temperatura reakcji, możliwe jest stosowanie jako substancji palnej: cynku, antymonu, żelaza, trójsiarczku antymonu, pirytu i niektórych innych związków siarki.

Jeśli wydzielenie znacznych ilości ciepła zmniejsza wybitnie efekt specjalny, to zwykle jako substancję palną stosuje się węglowodory. Wtedy daje się tylko tyle utleniaczy, aby węgiel związku organicznego spalić do tlenku węgla.

Węglowodory ciekłe (benzyna, nafta, ropa naftowa i inne) stosuje się w masach zapalających, palących się kosztem tlenu powietrza.

Tablica 8

Fizykochemiczne własności związków siarki

Wzór	Ciężar cząsteczkowy	Ciężar właściwy	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Barwa	Ciepło tworzenia kcal/mol	Produkty spalania	Ciepło spalania kcal/g	Ilość substancji spalanej przy użyciu 1 g tlenu, g
P_4S_3	220	1,3	172	407	żółta	77	P_2O_5, SO_2	3,9	0,86
FeS_2	120	5,0	—	—	szara	36	Fe_2O_3, SO_2	1,7	1,36
As_2S_2	214	3,5	320	565	oranżowa	19	As_2O_3, SO_2	1,3	1,92
As_2S_3	246	3,5	310	707	żółta	20	As_2O_3, SO_2	1,4	1,71
Sb_2S_3	340	4,6	548	—	czarna	36	Sb_2O_3, SO_2	1,1	2,36

W tablicy 8 podano niektóre własności fizykochemiczne związków siarki, a w tablicy 9 i dalej w tekście — dane odnoszące się do różnych produktów naftowych.

Ilość ciepła wydzielona przy spalaniu jednego grama produktu (Q_1) wynosi dla benzyny 11,2 kcal, dla ropy naftowej 10,8 kcal, dla benzenu 10,0 kcal. Benzyna i nafta krzepną w temperaturach niższych od — 80°C, benzen — w temperaturze +6°C. Zawartość wodoru w benzynie wynosi 14—15%, w benzenie 7,7%.

Tablica 9

Własności produktów naftowych

Produkt	Ciężar właściwy	Temperatura w °C	
		wrzenia	zapłonu
Eter naftowy	0,64—0,67	50—60	—58
Benzyna lekka	0,67—0,72	60—100	—
Benzyna ciężka	0,72—0,76	100—120	—
Ligroina	—	120—160	+5 do +15
Nafta lekka	0,78—0,84	150—300	+28 do +45
Nafta ciężka	0,80—0,87	—	—
Pozostałość po oddestylowaniu nafty	—	270	100
Olej wrzecionowy	0,88—0,89	—	160
Olej maszynowy	0,90—0,91	—	180—200
Olej cylindrowy	0,91—0,92	—	210—220
Mazut	0,91	300	100—140
Ropa naftowa	0,78—0,92	—	30—90
Benzen	0,88	80	—12 do +10

Terpentynę otrzymuje się z żywicy drzew iglastych. Głównym składnikiem terpentyny jest węglowodór pinen ($C_{10}H_{16}$). Pinen wrze w temperaturze 156°C; w wodzie się nie rozpuszcza, natomiast rozpuszcza się w alkoholu. Terpentyna wyróżnia się łatwością utleniania w przeciwieństwie do węglowodorów nasyconych, łatwo zapala się w zetknięciu z kwasem azotowym.

Niżej zostały podane własności niektórych węglowodanów.

S k r o b i a $(C_6H_{10}O_5)_n = [C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Ciepło tworzenia się skrobi wynosi 1,55 kcal/g, ciężar właściwy 1,6; w zimnej wodzie nie rozpuszcza się, w ciepłej — znacznie łatwiej; w środowisku kwaśnym hydrolizuje z wytworzeniem cukru gronowego $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O = nC_6H_{12}O_6$ (d-glikoza).

C u k i e r m l e k o w y (laktoza) — $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ ma ciężar właściwy 1,5; woda krystalizacyjna odszczepia się w temperaturze 125°C; topi się w temperaturze około 200°C (z rozkładem), redukuje płyn Fehlinga. W temperaturze pokojowej w 100 g wody rozpuszcza się około 17 g cukru; rozpuszczalność wzrasta wielokrotnie przy ogrzewaniu. W alkoholu etylowym laktoza jest trudno rozpuszczalna. Ciepło tworzenia jej wynosi 651 kcal/mol.

C u k i e r t r z c i n o w y (buraczany) — $C_{12}H_{22}O_{11}$ ma ciężar właściwy 1,6; topi się z nieznacznym rozkładem w temperaturze około 160°C. W temperaturze pokojowej w 100 g wody rozpuszcza się 190 g cukru; w alkoholu etylowym jest trudno rozpuszczalny.

D r e w n o składa się przede wszystkim z celulozy $(C_6H_{10}O_5)_n$, której zawartość może osiągnąć $^2/_3$ suchej masy drzewnej.

Ciepło tworzenia się celulozy wynosi 1,55 kcal/g; drewno suszone na powietrzu daje przy spaleniu 3—3,5 kcal/g, celuloza 4,2 kcal/g.

§ 3. WYMAGANIA TECHNICZNE STAWIANE SUBSTANCJOM PALNYM

Proszki metali stosowane w pirotechnice powinny spełniać następujące wymagania:

1. Powinny zawierać maksymalną ilość aktywnego nieutlenionego metalu (dla różnych metali i gatunków proszków od 90 do 98%).
2. Nie powinny zawierać zanieczyszczeń żelazem lub krzemem. Zanieczyszczenie żelazem lub krzemem dopuszczalne jest w pewnych granicach, co wynosi zwykle części procentu (wyjątek stanowią specjalne stopy żelaza i krzemu).
3. Nie powinny zawierać metali ciężkich (miedzi, ołowiu); dopuszcza się najwyżej obecność śladów tych metali.
4. Zawartość tłuszczów nie powinna przewyższać dziesiątych części procentu; w niektórych wypadkach obecność tłuszczu jest w ogóle niedopuszczalna.
5. Dozwolona zawartość wilgoci wynosi poniżej dziesiątych części procentu.
6. Rozdrobnienie — w granicach określonych normami.

Zanieczyszczenia związkami krzemu w postaci piasku lub szkła mogą być bardzo niebezpieczne, gdyż podwyższają wrażliwość mas.

Obecność miedzi, ołowiu i żelaza (zwłaszcza dwu pierwszych) w proszkach metali może spowodować powstanie miejscowych ogniw w wilgotnych masach, co oczywiście przyspieszy proces rozkładu mas przy przechowywaniu.

Duża zawartość tłuszczu zmniejsza prędkość palenia i może zwiększyć iskrzenie przy paleniu.

Wymagania techniczne, jakim powinien odpowiadać proszek aluminium:

Czynnego glinu	$> 96\%$
Tlenku glinu	$< 3\%$
Żelaza	$< 0{,}8\%$
Krzemu	$< 0{,}6\%$
Miedzi i ołowiu	ślady
Tłuszczu	$< 0{,}5\%$
Wilgoci	$< 0{,}2\%$

Wymagania techniczne, jakim powinien odpowiadać proszek magnezowy:

Czynnego magnezu	>98%
Tlenku magnezu	<1%
Żelaza	<0,35%
Krzemu	<0,15%
Wilgoci	<0,2%
Miedzi	0
Związków chloru	ślady
Tłuszczu	0
Rozdrobnienie:	
Przechodzi przez sito nr 30*	100%
Przechodzi przez sito nr 60	<10%

Bibliografia

1. E. W. Bricke, A. F. Kapustinskij i inni: *Tiermiczeskije konstanty nieorganiczeskich wieszczestw*, Moskwa — Leningrad Izd. AN. SSSR, 1949.
2. M. P. Sławinskij: *Fizyko-chimiczeskije swojstwa elemientow*, Mietallurgizdat, Moskwa 1952.
3. M. A. Filjand, E. I. Siemienowa: *Swojstwa riedkich elemientow (sprawocznik)*, Mietallurgizdat, Moskwa 1953.
4. I. P. Tołmaczew: *Proizwodstwo aljuminiewogo poroszka, aljuminiewoj pudry i tiermita*, Moskwa—Leningrad, GNTI, 1938.
5. Rozdział *„Aljuminiewyje splawy"* w drugim wydaniu BSE, t. 2, 1950.
6. K. I. Portnoj i A. A. Liebiediew: *Magniewyje splawy*, Mietallurgizdat, Moskwa 1952.
7. A. S. Ługaskow: *Otliwka magniewych splawow*, Oborongiz, Moskwa 1942.
8. W. J. Smirnow: *Pirotiechniczeskije matieriały*, Oborongiz, Moskwa—Leningrad 1939.
9. W. J. Smirnow: *Wwiedienije w tiechnologiju pirotiechniczeskich proizwodstw*, Oborongiz, Moskwa 1940.
10. W. P. Eljutin, J. A. Pawłow, B. E. Lewicz: *Proizwodstwo ferrosplawow („Elektromietallurgija", cz. II)*, Mietallurgizdat, Moskwa 1951.
11. E. I. Krecz: *Cirkonij ŻPCh*, X, nr 10-11, 1937, str. 1931.
12. B. A. Borok, I. I. Olchow: *Poroszkowaja mietallurgija czernych i cwietnych mietallow*, Mietallurgizdat, Moskwa 1948.
13. *Normy GOST i warunki techniczne na odpowiednie materiały.*
14. F. Rossini, D. Wagman i inni: *Selected Values of chemical Thermodynamic Properties*, Washington 1952.
15. L. Gmelin's: *Handbuch der anorg. Chemie*, 8 Auflage, Berlin (lata trzydzieste, niektóre wydania z lat ostatnich wraz z uzupełnieniami).
16. H. Landolt, R. Börnstein: *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Berlin 1931.

* Numer sita oznacza ilość oczek na centymetr. DIN 1171 (przyp. red.).

Rozdział IV

LEPISZCZA

§ 1. METODY PRASOWANIA MAS. ZNACZENIE LEPISZCZ

Odpowiednio dużą gęstość mas można osiągnąć przez: prasowanie, ubicie ręczne, sznekowanie, a w niektórych przypadkach — przez nalew.

Formowanie elementów pirotechnicznych przez sznekowanie wykonuje się w specjalnym aparacie, którego podstawowym elementem jest śruba Archimedesa.* Śruba ta podaje masę do osłony elementu pirotechnicznego, a jednocześnie ugniata masę i prasuje.

W celu możliwie równomiernego i dostatecznego sprasowania masy, z przeciwnej strony śruby na masę działa pewna siła, która zostaje pokonana dzięki odpowiedniemu naciskowi, jaki wywoła śruba przy podawaniu tejże masy.

Sznekowanie jest bardzo wydajną metodą napełniania. Jednakże stosowanie tego sposobu w pirotechnice jest bardzo trudne ze względu na wrażliwość mas pirotechnicznych na bodźce mechaniczne. Ponadto, niejednokrotnie masy pirotechniczne są zbyt mało plastyczne. aby mogły być napełniane przy zastosowaniu tej metody.

Napełnianie przez nalewanie stosuje się przy formowaniu mas z fosforu białego, jego stopów i roztworów. Również tym właśnie sposobem elaboruje się amunicję substancjami palnymi, ciekłymi, zagęszczonymi lub utwardzonymi (TG, napalm i inne).

Zasadniczą przeszkodą uniemożliwiającą napełnianie (przez nalewanie) innymi rodzajami mas pirotechnicznych jest wysoka temperatura topnienia składników tych mas: utleniaczy nieorganicznych i paliw metalicznych.

Zawartość niskotopliwych składników (o temperaturze topnienia poniżej 120°C) w masach pirotechnicznych zawierających utleniacze zwykle nie przewyższa 10—15%, dlatego też w większości

---

* Szczegóły o technice sznekowania patrz w książce N. Szillinga: *Wzrywczatyje wieszczestwa i snarjażenije bojepripasow*, Oborongiz, Moskwa 1946.

przypadków jest niemożliwe utrzymywanie zawiesiny wysokotopliwych składników w stopionych składnikach niskotopliwych, jak to praktykuje się na przykład dla wysokoprocentowych amatoli (60/40).

Najczęściej stosowaną metodą napełniania masami pirotechnicznymi jest prasowanie na zimno za pomocą pras hydraulicznych lub mechanicznych.

Podniesienie temperatury mas prasowanych w granicach 60 do 100°C poprawiłoby prawdopodobnie jakość napełniania, jednakże byłoby zbyt niebezpieczne, gdyż ze wzrostem temperatury szybko wzrasta wrażliwość mas na uderzenie i tarcie.

Jak już było podane, masy prasuje się dlatego, aby palenie ich uczynić bardziej powolne i uregulowane.

Sprasowana masa powinna mieć znaczną wytrzymałość mechaniczną. Jest to konieczne zwłaszcza wtedy, gdy elementy ogniowe wykonane ze sprasowanej masy pirotechnicznej (pochodnie, gwiazdki, segmenty i inne) podlegają w czasie strzału działaniu znacznych sił (np. w pociskach artyleryjskich).

Elementy ogniowe ze sprasowanej masy pirotechnicznej powinny mieć taką wytrzymałość mechaniczną, aby ani przy wystrzale, ani podczas palenia masa nie pękała, nie dawała odłamków, gdyż prowadzi to nieuchronnie do nieprawidłowego działania elementu.

Osiągnięcie wysokiej wytrzymałości mas wyłącznie przez stosowanie wielkich ciśnień przy prasowaniu nie zawsze jest możliwe i celowe.

Często w celu zwiększenia wytrzymałości elementów ogniowych wprowadza się do mas pirotechnicznych substancje wiążące, nazywane lepiszczami.*

Jako lepiszcza stosuje się najczęściej żywice naturalne i sztuczne oraz pewne inne substancje organiczne. W niektórych przypadkach możliwe jest również użycie substancji nieorganicznych: siarki, gipsu i innych.

W pewnych szczególnych przypadkach wprowadzenie lepiszcza ma na celu nadanie niezbędnej wytrzymałości granulkom mas pirotechnicznych; lepiszcza powinny zapewnić odpowiednią wytrzymałość granulek przy przewozie, przechowywaniu i użyciu.

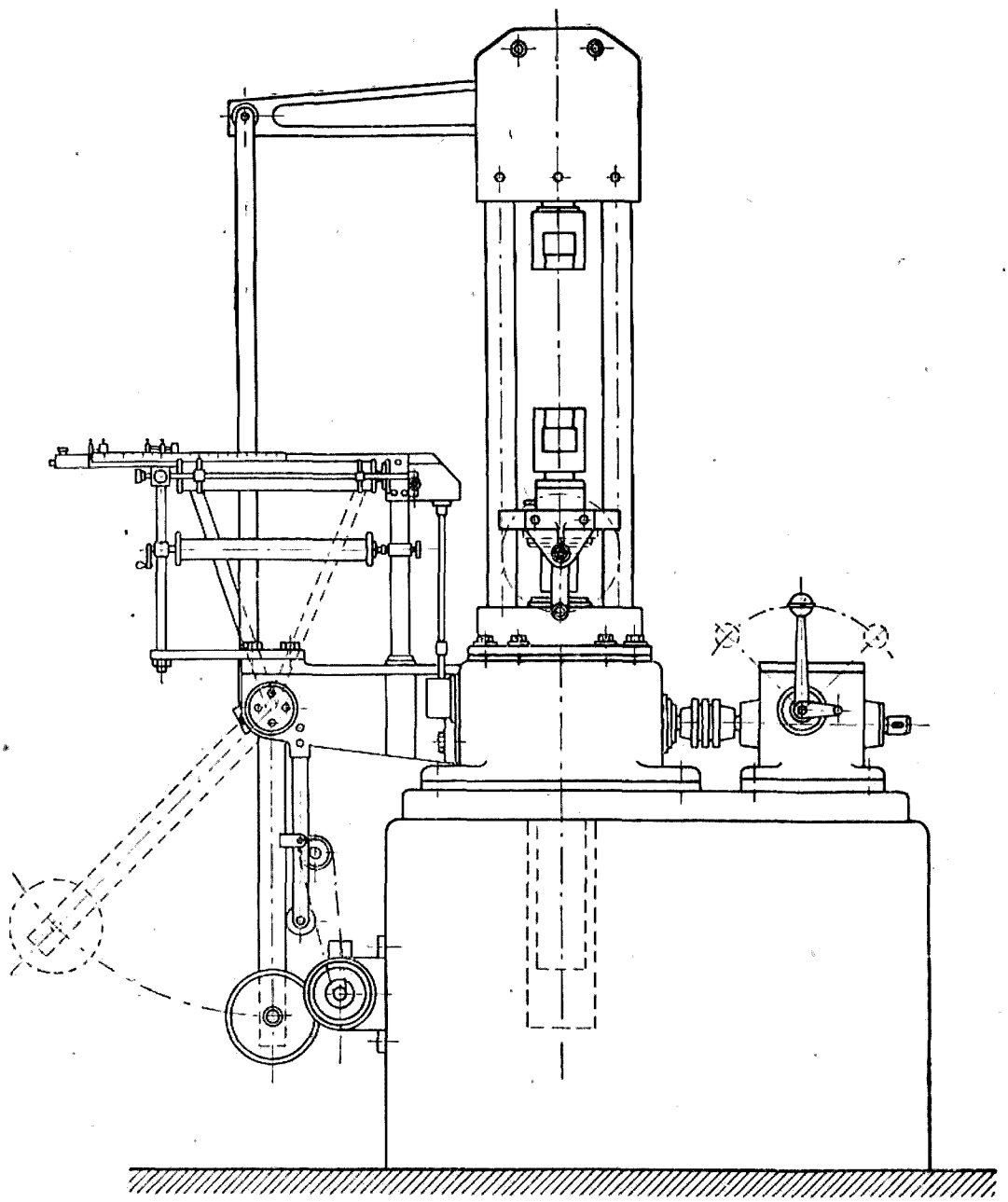
---

* Lepiszcza organiczne są jednocześnie substancjami palnymi; wprowadzenie ich do mas wpływa również na zmniejszenie szybkości procesu palenia wielu mas i zwiększenie ich stałości chemicznej (szczegóły patrz § 5 niniejszego rozdziału oraz rozdziały X i XII).

§ 2. BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI MAS SPRASOWANYCH

Większość mas pirotechnicznych używanych do elaboracji amunicji ma postać sprasowanych elementów ogniowych o określonym kształcie.

Obecnie najczęściej stosowaną metodą badania wytrzymałości mas pirotechnicznych jest oznaczanie ciśnienia (w kG/cm^2) potrzebnego do zgniecenia cylinderka ze sprasowanej masy. Próbę wykonuje się w specjalnych aparatach (rys. 2).



Rys. 2. Aparat *IM—4R* do badania wytrzymałości materiałów

Aparat *IM-4R** należy do typu aparatów mających napęd mechaniczny oraz mechanizm dźwigniowo-wahadłowy do pomiaru siły. Aparat jest wyposażony w przyrząd samopiszący, który podczas prób zapisuje automatycznie w dużej skali krzywe wyznaczające: nacisk i odkształcenie.

Badaną próbkę sprasowanej masy (zwykle jest to gwiazdka o średnicy 20—25 mm i mniej więcej o tej samej wysokości) umieszcza się między dwiema niewielkimi płytkami stalowymi i powoli, ze stałą prędkością, zbliżając płytki ku sobie, określa się siłę potrzebną do zgniecenia gwiazdki.

Aparaty do prób wytrzymałościowych dają możność dokładnego określenia siły niezbędnej do pokruszenia gwiazdki, zapewniają stałość warunków próby, a zwłaszcza stały wzrost nacisku; ponadto zapisują krzywą oddającą charakter odkształcenia gwiazdki przy wzroście nacisku.

Graniczną wytrzymałość na ściskanie dla badanej próbki (σ_s) oblicza się ze wzoru:

$$\sigma_s = \frac{P_{max}}{A} \text{ kG/cm}^2,$$

gdzie P_{max} — nacisk w kG, potrzebny do całkowitego rozkruszenia gwiazdki;

A — powierzchnia w cm^2 próbki (gwiazdki), przyjmująca na siebie nacisk.

§ 3. CZYNNIKI, OD KTÓRYCH ZALEŻY WYTRZYMAŁOŚĆ MAS. KLASYFIKACJA LEPISZCZ

Wytrzymałość sprasowanych elementów ogniowych zależy od wielu czynników. Należą do nich:

1. Własności mieszaniny podstawowej utleniacz — substancja palna.
2. Własności lepiszcza i jego zawartość w masie.
3. Stopień rozdrobnienia składników i technologia wyrobu masy (kolejność mieszania składników, czas mieszania, rodzaj mieszalnika i inne).
4. Sposób wprowadzenia lepiszcza do masy: w postaci suchej, w postaci roztworu (lakieru) oraz stężenie roztworu lepiszcza itp.

* Szczegóły dotyczące konstrukcji aparatów do prób wytrzymałościowych i sposobów przeprowadzania badań patrz B. A w d i e j e w: *Tiechnika opriedielenia miechaniczeskich swojstw mietallow*, Mietallurgizdat, Moskwa 1949, str. 49—56. Posługując się aparatem typu *IM-4R* należy używać dodatkowych specjalnych przyrządów. Do aparatu typu *IM-4A* używanie dodatkowych przyrządów nie jest potrzebne.

5. Ciśnienie prasowania i czas wytrzymywania przy prasowaniu.

6. Wysokość jednorazowo prasowanego słupka, powierzchnia prasowania oraz ich wzajemny stosunek.

Przy jednakowych pozostałych warunkach — masy z pyłem aluminiowym wykazują po zaprasowaniu znacznie większą wytrzymałość niż masy o tym samym składzie, ale przygotowane z proszkiem aluminiowym (cząstki pyłu aluminiowego stanowią bardzo drobne płytki, podczas gdy cząstki proszku aluminiowego mają formę nieprawidłową lub postać kropli).

Niewątpliwie układ krystalograficzny i twardość kryształów składników mas mają wielki wpływ na wytrzymałość sprasowanych elementów ogniowych. Masy złożone ze składników odznaczających się dużą twardością źle się prasują; elementy ogniowe wykonane z takich składników mają mniejszą wytrzymałość.

Wytrzymałość elementów zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania; jednakże ich graniczna wytrzymałość na ściskanie (σ_s) zwykle nie przewyższa 20—35% ciśnienia prasowania.

Tablica 10

Zależność wytrzymałości elementów ogniowych od ciśnienia prasowania* (badano gwiazdki o wysokości i średnicy równej 20 mm)

Skład masy w %		Ciśnienie prasowania kG/cm²	Graniczna wytrzymałość na ściskanie	
$Ba(NO_3)_2$	Pył aluminiowy		σ_s kG/cm²	w procentach ciśnienia prasowania
80	20	1000	80	8,0
80	20	2000	176	8,8
80	20	3000	288	9,6
55	45	1000	216	21,6
55	45	2000	384	19,2
55	45	3000	633	21,1

* Interesujące jest porównanie danych w tablicy 10 z wartościami granicznej wytrzymałości na ściskanie materiałów budowlanych; σ_s zwykłej cegły wynosi 50—150 kG/cm², σ_s drewna sosnowego — 300—600 kG/cm².

Wysokość słupka prasowanej masy przy jednostronnym prasowaniu powinna osiągać najwyżej 1,5—2-krotną wartość średnicy słupka. W przeciwnym przypadku przekazywanie ciśnienia przez sąsiadujące warstwy nie odbywa się jednakowo, w wyniku czego dolna część warstwy pozostaje niedostatecznie sprasowana. Przy

dwustronnym prasowaniu stosunek ten może być znacznie zwiększony.

Ciśnienie w masie w odległości h od stempla można wyrazić wzorem:

$$p_h = p \cdot e^{-Ah},$$

gdzie p — ciśnienie na powierzchni stempla,
e — podstawa logarytmu naturalnego,
A — stała proporcjonalności (w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalna do średnicy elementu)*.

W niektórych przypadkach można uzyskać dostateczną wytrzymałość sprasowanego elementu bez dodawania do mas substancji wiążących. Z reguły jednak wprowadzenie lepiszcz okazuje się konieczne.

Lepiszcza zwiększają również plastyczność mas. Ścisłość i wytrzymałość mas zawierających lepiszcza są przy małych ciśnieniach prasowania znacznie lepsze niż w masach zawierających lepiszcza.

Do mas pirotechnicznych stosuje się najczęściej następujące lepiszcza:

1. Żywice sztuczne — iditol, bakelit.
2. Żywice naturalne i produkty ich przerobu — szelak, kalafonia i żywiczany.
3. Kleje schnące — pokost.
4. Kleje — dekstryna.

Spośród żywic naturalnych stosuje się niekiedy również żywicę akaroidową, damar, sandarak i inne. Oprócz tego w literaturze znajdują się wzmianki o możliwości stosowania jako lepiszcz różnych asfaltów i bitumów. W pewnych wypadkach jest możliwe użycie jako substancji wiążących roztworów nitrocelulozy i kauczuku w odpowiednich rozpuszczalnikach**.

§ 4. FIZYKOCHEMICZNE WŁASNOŚCI LEPISZCZ

Żywice używane jako lepiszcza wyróżniają się następującymi cechami:

1. Nierozpuszczalnością w wodzie.
2. Rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych.

---

* O matematycznych zależnościach procesu prasowania patrz M. B a l s z i n: *Poroszkowoje mietallowiedienje*, Moskwa 1948.

** Rozpuszczalnikiem nitrocelulozy jest mieszanina alkoholu z eterem, rozpuszczalnikiem kauczuku (wysuszonego) — benzen, benzyna i inne.

3. Zdolnością tworzenia błonki przy wysychaniu roztworu żywicy.

4. Lepkością roztworu.

5. Całkowitą odpornością na procesy gnilne (w przeciwieństwie do klejów zwierzęcych).

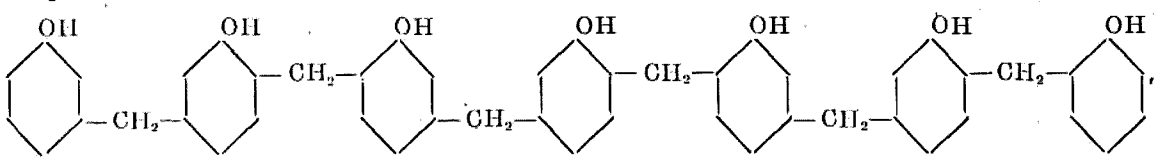
I d i t o l jest żywicą syntetyczną typu nowolaku, otrzymywaną przez kondensację fenolu użytego w nadmiarze z formaldehydem w obecności kwaśnego katalizatora (np. HCl).

Reakcja kondensacji przebiega w pierwszym stadium w następującym kierunku:

$$CH_2O + 2C_6H_5OH = CH_2(C_6H_4OH)_2 + H_2O.$$

Produkt kondensacji — dwuhydroksydwufenylometan — przechodzi podczas ogrzewania w żywicę. Mechanizm tworzenia się tej żywicy nie został dotąd wyjaśniony.

Iditolowi odpowiada prawdopodobnie wzór sumaryczny $C_{48}H_{42}O_7$; odpowiedni wzór strukturalny przy założeniu, że w reakcji bierze udział siedem cząsteczek fenolu, jest następujący:



W pirotechnice przy obliczeniach stosuje się dotychczas również wzór $C_{13}H_{12}O_2$.

Ciepło tworzenia się technicznego iditolu, obliczone na podstawie ciepła spalania, wynosi 0,74 kcal/g, ciężar właściwy 1,25—1,30. Iditol dobrze rozpuszcza się w alkoholu.

Żywice typu nowolaków dobrze rozpuszczają się w alkoholach, natomiast praktycznie nie są rozpuszczalne w węglowodorach i olejach mineralnych. Są one odporne na działanie wody, kwasów, amoniaku i słabych roztworów alkaliów. Mocne rotwory alkaliów rozkładają nowolaki.

Techniczne próbki iditolu zawierają zawsze mniejsze lub większe ilości wolnego fenolu; okoliczność ta tłumaczy ich różowe zabarwienie.

Badania jakościowe iditolu sprowadzają się do ustalenia granic temperatur mięknienia (dla różnych gatunków nie mniej niż 90—97°C), do określenia maksymalnej zawartości fenolu (dla różnych gatunków od 0,1 do 3%) i stwierdzenia nieobecności kalafonii (patrz GOST 2230—43).

B a k e l i t jest to syntetyczna żywica, otrzymywana przez kondensację fenolu z nadmiarem formaldehydu w obecności katalizatora alkalicznego (np. amoniaku).

Reakcja pierwszej fazy kondensacji bakelitu przebiega według schematu:

$$CH_2O + C_6H_5OH \rightarrow (OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$$

Dalsze fazy kondensacji przebiegają przy stałym ogrzewaniu w następujący sposób:

Etap I — tworzenie bakelitu *A:*

$$2C_6H_4(OH)CH_2OH \rightarrow (C_6H_4 \cdot CH_2OH)_2O + H_2O.$$

Bakelit *A*, $C_{14}H_{14}O_3$, o temperaturze mięknienia 75—100°C, dobrze rozpuszcza się w alkoholu etylowym.

Etap II — tworzenie bakelitu *B* — przebiega z dostateczną szybkością podczas ogrzewania do wyższej temperatury.

$$3(C_6H_4CH_2OH)_2\,O \rightarrow CH_2(C_6H_4CH_2O)_6\,O + 3H_2O$$

(bakelit *B* — $C_{43}H_{38}O_7$).

Etap III — tworzenie bakelitu *C* — zachodzi podczas dalszego ogrzewania bakelitu *B*.

Bakelit *C* jest substancją nie topniejącą, lecz jedynie miękną-cą przy ogrzewaniu; jest nierozpuszczalny w większości zwykłych rozpuszczalników organicznych. Jest on odporny chemicznie i posiada znaczną wytrzymałość mechaniczną.

Bakelit *B* jest postacią przejściową żywicy, nie posiadającą dostatecznej odporności chemicznej i mechanicznej.

Postać *A* bakelitu tworzy się zwykle w temperaturach nie przekraczających 100°C. Przejście z postaci *A* do postaci *B* i *C* odbywa się w znacznie wyższych temperaturach: 120—150°C lub nawet wyższej (do 180°C).

Bakelit *A* wprowadza się zwykle do mas pirotechnicznych w postaci proszku lub lakieru spirytusowego; przejście bakelitu w postać *C* odbywa się przez ogrzewanie masy do temperatury około 150°C.

Ciężar właściwy bakelitów wynosi 1,20—1,29.

Szelak jest to żywica naturalna, wydzielająca się z drzew rosnących w Azji Południowej. Sumaryczny wzór szelaku $C_{16}H_{24}O_5$. Ciężar właściwy wynosi 1,05—1,20. Szelak dobrze rozpuszcza się w alkoholu etylowym, zupełnie nie rozpuszcza się w benzynie. Według aktualnych warunków technicznych jakość szelaku określa się na podstawie temperatury mięknienia (70—100°C), ciężaru właściwego, liczby kwasowej i jodowej oraz liczby zmydlenia.* Szelak jest artykułem importowanym i w masach pirotechnicznych może być z powodzeniem zastąpiony lepiszczami produkcji krajowej.

---

* Szczegóły patrz K. Andrianow, D. Kardaszow: *Prakticzeskije raboty po iskustwiennym smolam i plastmassam*, Goschimizdat, 1946.

K a l a f o n i a jest uzyskiwana z żywicy drzew iglastych. Podstawowe składniki kalafonii stanowią nienasycone, cykliczne kwasy abietynowe i pimarowe. Ciężar właściwy kalafonii wynosi 1,0—1,1; temperatura mięknienia jest nie niższa od 65°C (patrz GOST 797—41).

Kalafonia rozpuszcza się w alkoholu etylowym, eterze, benzenie i jego homologach, częściowo w benzynie, a przy ogrzewaniu i w pokoście.

Ż y w i c z a n y. Żywiczanami nazywamy produkty powstałe w wyniku działania tlenków, wodorotlenków i soli odpowiednich metali na kalafonię. Żywiczan wapnia otrzymuje się przez stapianie kalafonii z wapnem gaszonym. Reakcję można w przybliżeniu wyrazić następującym równaniem:

$$2C_{19}H_{29}COOH + Ca(OH)_2 = (C_{19}H_{29}COO)_2Ca + 2H_2O.$$

Najodpowiedniejsza dla tej reakcji jest temperatura 230—240°C. Jednak nawet przy zachowaniu tego warunku reakcja nie przebiega do końca; widać to z tego, że żywiczan wapnia cechuje zawsze określona liczba kwasowa, co prawda znacznie mniejsza niż dla kalafonii (liczba kwasowa żywiczanu wapnia powinna być mniejsza od 80, podczas gdy dla kalafonii waha się w granicach 160—180). Temperatura mięknienia żywiczanu wapnia jest znacznie wyższa niż kalafonii i zawiera się w granicach 120—150°C. Rozpuszczalnikiem żywiczanu wapnia jest benzyna lub mieszanina alkoholu z benzyną (1 : 1).

Spośród innych żywiczanów jako lepiszcza do mas pirotechnicznych możliwe jest stosowanie żywiczanu strontu (zwłaszcza do mas o świetle czerwonym).

Do lepiszcz organicznych, nie należących do grupy żywic, należą pokost i dekstryna.

P o k o s t jest to produkt polimeryzacji i częściowego utlenienia oleju lnianego lub konopnego. W temperaturze pokojowej jest to żółtawa lub brązowawa, gęsta ciecz o ciężarze właściwym 0,95—0,99, o lepkości od 5 do 15° Englera (w zależności od gatunku). Pokost otrzymuje się przez gotowanie oleju lnianego lub konopnego. W celu przyśpieszenia wysychania pokostu malarskiego dodaje się do niego sykatywy. Jako sykatywy używa się żywiczanów lub linoleinianów manganu, ołowiu lub kobaltu.

Do mas pirotechnicznych stosuje się najlepsze gatunki pokostu litograficznego bez sykatyw.

Niekiedy jako lepiszcza do mas pirotechnicznych używa się roztworu kalafonii w pokoście.

Dekstrynę $(C_6H_{10}O_5)_n$ — klej roślinny — otrzymuje się przez ogrzewanie skrobi w obecności kwasów. Ciężar właściwy dekstryny wynosi 1,4. Dekstryna rozpuszcza się łatwo w wodzie zimnej i gorącej.

W tablicy 11 zestawiono niektóre własności fizykochemiczne paliw organicznych i lepiszcz.

Tablica 11

Własności organicznych substancji palnych

Substancja palna*	Ciężar właściwy	Ciężar cząsteczkowy	Ilość g substancji spalonej z 1 g tlenu		Skład elementarny w %		
			do CO i H_2O	do CO_2 i H_2O	C	H	O
Iditol $C_{48}H_{42}O_7$	1,3	730	0,74	0,42	79	6	15
Bakelit $(C_{43}H_{38}O_7)_n$	1,3	666	0,75	0,42	78	5	17
Szelak $C_{16}H_{24}O_5$	1,1	269	0,80	0,47	65	8	27
Kalafonia $C_{20}H_{30}O_2$	1,1	302	0,57	0,36	79	10	11
Żywiczan wapnia $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$	1,2	643	0,61	0,38	75	9	10
Pokost $C_{16}H_{26}O_3$	0,98	250	0,58	0,36	77	10	13
Olej rycynowy $C_{57}H_{104}O_6$	0,96	933	0,58	0,37	79	11	10
Skrobia $(C_6H_{10}O_5)_n$	1,6	162	1,69	0,85	45	6	49
Laktoza $C_{12}H_{24}O_{12}$	1,5	360	1,88	0,94	40	7	53
Metaldehyd $(C_2H_4O)_4$	—	176	0,92	0,55	55	9	36
Parafina $C_{26}H_{54}$	0,91	366	0,43	0,29	86	14	0
Stearyna $C_{18}H_{36}O_2$	0,94	284	0,52	0,34	76	13	11
Urotropina $C_6H_{12}N_4$	—	140	0,73	0,48	51	9	0
Węgiel drzewny $C_6 \cdot H_2O$	—	90	0,94	0,48	81	2	17
Węgiel (grafit)	—	12	0,75	0,38	100	—	—
Sole barwiące płomień							
Szczawian sodu $Na_2C_2O_4$	—	134	—	8,37	—	—	—
Szczawian strontu SrC_2O_4	—	176	—	10,98	—	—	—

* W celu uproszczenia obliczeń na podstawie analizy elementarnej umowne wzory empiryczne podano również i dla takich wielkocząsteczkowych związków jak pokost.

Dane odnośnie do ilości substancji spalanej z 1 g tlenu mogą być użyteczne przy obliczaniu zawartości składników w masach podwójnych (patrz rozdział V). Procentowa zawartość pierwiastków składających się na palną substancję organiczną, a zwłaszcza zawartość tlenu, odgrywa wielką rolę przy doborze składu mas ogni sygnalizacyjnych (patrz rozdział XVI).

Jako lepiszcza nieorganiczne niekiedy stosuje się gips i siarkę elementarną. Jak wykazały doświadczenia, wprowadzenie siarki do mas zmienia ich wytrzymałość jednak w nieznacznym stopniu*.

Użycie gipsu powoduje konieczność wprowadzenia do mas pewnej ilości wody, co jest bezwarunkowo niepożądane w przypadku, gdy w masie znajduje się równocześnie sproszkowany metal.

§ 5. ZAWARTOŚĆ LEPISZCZA W MASIE

Lepiszcze wprowadza się do mas pirotechnicznych w ilości 10—12%. Należy pamiętać, że wszystkie lepiszcza organiczne spełniają w masie również rolę substancji palnych, a zatem do spalenia wymagają odpowiedniej ilości utleniacza.

Ponadto wprowadzanie do mas lepiszcz, a zwłaszcza kalafonii i żywiczanu wapnia, wpływa wybitnie na zwolnienie procesu palenia. Dlatego w celu otrzymania masy o odpowiedniej prędkości palenia stosuje się niekiedy lepiszcza w ilości przeknaczającej nawet 10—12%.

W tablicy 12 podano zależność między wytrzymałością prasowanej masy a ilością wprowadzonego lepiszcza przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 3000 kG/cm^2.

Tablica 12

Wpływ lepiszcza na wytrzymałość masy
(badano gwiazdki o średnicy i wysokości 20 mm)

Skład masy w %			Graniczna wytrzymałość na ściskanie kG/cm^2	Zwiększenie wytrzymałości masy utleniacz-metal %
$Ba(NO_3)_2$	Pył aluminiowy	Iditol		
80	20	0	288	0
78	20	2	408	+42
76	20	4	460	+60
74	20	6	530	+84
72	20	8	562	+95

Zwiększenie zawartości lepiszcza w masie ponad 10—12% powiększa nieznacznie wytrzymałość elementów ogniowych.

* Jest to słuszne jedynie wtedy, gdy masy prasuje się na zimno; w razie prasowania mas na ciepło, w temperaturach bliskich temperatury topnienia siarki, obecność jej wyraźnie zwiększa wytrzymałość mas.

Największy wpływ na wzrost wytrzymałości mas mają te lepiszcza, które zostały wprowadzone w postaci roztworów w odpowiednim rozpuszczalniku (lakiery).

Bibliografia

1. I. P. Łosiew, G. S. Pietrow: *Chimija iskusstwiennych smol*, Goschimizdat, Moskwa—Leningrad 1951.
2. W. S. Kisielew: *Olifa i laki*, Goschimizdat, Moskwa 1940.
3. K. A. Andrianow, D. A. Kardaszow: *Prakticzeskije raboty po iskusstwiennym smolam i plastmassam*, Goschimizdat, Moskwa — Leningrad 1946.
4. A. I. Łazariew, M. F. Sorokin: *Sintieticzeskije smoły dlja lakow*, Goschimizdat, Moskwa—Leningrad 1953.
5. W. J. Smirnow: *Pirotiechniczeskije matieriały*, Oborongiz, Moskwa 1939.
6. I. Szajber: *Chimija i tiechnologija iskusstwiennych smol*, Goschimizdat, Moskwa—Leningrad 1949.
7. P. Powers: *Sintieticzeskije smoły i kauczuki*, Goschimizdat, Moskwa—Leningrad 1948.
8. G. Krejczer: *Asfalty, bitumy i peki*, Gosstroizdat, Leningrad 1939.
9. K. Eliss: *Chimija sintieticzeskich smol*, t. 1 i 2 Goschimizdat, Moskwa 1940.
10. *Sbornik standartow i tiechniczeskich usłowij na plastmassy*, Goschimizdat, Moskwa 1950.
11. A. L. Kozłowskij: *Proizwodstwo i pierierabotka sintieticzeskich smol*, Rosgizmiestprom, Moskwa 1949.
12. A. J. Drinberg: *Tiechnologija plenkoobrazujuszczich wieszczestw*, Goschimizdat, Moskwa 1948.

Rozdział V

ZASADA DOBORU I OBLICZANIE SKŁADU MAS PIROTECHNICZNYCH

Po wybraniu składników mas należy rozwiązać zagadnienie zawartości ich w masie.

Podstawowe założenia obliczania mieszanin dwuskładnikowych i wieloskładnikowych zostały podane w drugiej połowie XIX wieku przez F. Matjukiewicza i P. Cytowicza.

Wychodzili oni z założenia, że paliwo zawarte w mieszaninach podwójnych spala się tlenem utleniacza; nie uwzględniali oni jednak udziału powietrza w procesach palenia.

Mieszaniny potrójne i wieloskładnikowe traktowali jako składające się z dwu lub więcej mieszanin podwójnych. Stosunek pomiędzy masami podwójnymi, składającymi się na masę wieloskładnikową, ustalali przez przeprowadzenie badań wielu wariantów, dobierając w ten sposób skład dający najlepszy efekt pirotechniczny.

§ 1. DOBÓR I OBLICZANIE SKŁADU MIESZANINY PODWÓJNEJ

W celu ustalenia składu mieszaniny podwójnej należy napisać równanie reakcji palenia i na tej podstawie obliczyć stosunek ciężarowy utleniacza do paliwa.

Przykład 1. Reakcja palenia masy podwójnej zawierającej chloran potasowy i magnez może być wyrażona równaniem:

$$KClO_3 + 3Mg = KCl + 3MgO.$$

Na 123 g chloranu potasowego należy wziąć $24{,}3 \cdot 3 = 72{,}9$ g (w przybliżeniu 73 g) magnezu. Dodając otrzymane wartości 123 g + 73 g = 196 g otrzymujemy ilość masy w gramach. Stąd łatwo obliczyć, że w 100 g mieszaniny będziemy mieli:

$$\frac{123 \cdot 100}{196} = 62{,}8\,\text{g } KClO_3$$

$$\frac{73 \cdot 100}{196} = 37{,}2\,\text{g Mg}.$$

Zaokrąglając otrzymane liczby, otrzymujemy skład masy: 63% $KClO_3$, 37% Mg.

Jednak nawet w przypadku mieszanin podwójnych obliczony skład końcowych produktów reakcji rzadko odpowiada rzeczywistości.

Przebieg reakcji powinien być poparty przeprowadzoną analizą chemiczną. Dane te jednak posiadamy jedynie dla niewielkiej ilości mas lub tylko dla mieszanin podwójnych.

Nie mając analizy produktów palenia, możemy mówić jedynie o prawdopodobnym równaniu reakcji palenia.

W związku z tym można mówić jedynie o najbardziej prawdopodobnym równaniu rozkładu utleniacza w konkretnym przypadku i najbardziej prawdopodobnych produktach utlenienia paliwa.

W tablicy 1 (rozdz. II) podano najbardziej prawdopodobne równania rozkładu utleniaczy, a w tablicy 7 (rozdz. III) — produkty utlenienia paliw nieorganicznych. Posługując się tymi równaniami można w wielu przypadkach wyprowadzić prawdopodobne równanie reakcji palenia mas podwójnych i na tej podstawie znaleźć skład masy.

Przykład 2. Ułożyć równanie reakcji palenia i znaleźć skład mieszaniny podwójnej, zawierającej azotan barowy i magnezowy.

W tablicy 1 znajdujemy równanie rozkładu utleniacza

$$Ba(NO_3)_2 = BaO + N_2 + 2{,}5\,O_2,$$

a w tablicy 7 znajdujemy wskazówkę, że produktem utlenienia magnezu jest MgO.

Wykorzystując tlen wydzielony przy rozkładzie utleniacza na utlenienie magnezu otrzymujemy następujące równanie reakcji:

$$Ba(NO_3)_2 + 5Mg = BaO + N_2 + 5MgO$$

i wyznaczamy skład mieszaniny:

Azotan barowy	68%
Magnez	32%

Masą o takim składzie można się w wielu razach posługiwać praktycznie. Jest wiadome jednak, że magnez przy niedoborze tlenu może reagować z azotem i dlatego dla mieszanin zawierających więcej niż 32% magnezu można napisać następujące równanie reakcji palenia (bez udziału tlenu powietrza):

$$Ba(NO_3)_2 + 8Mg = BaO + 5MgO + Mg_3N_2.$$

Stąd skład masy:

Azotan barowy	57%
Magnez	43%

Prowadząc obliczenia i układając przypuszczalne równania reakcji palenia należy kierować się również danymi termochemicznymi. I tak na przykład w danym przypadku należy uwzględnić to, że przy łączeniu się magnezu z azotem wydziela się około trzy razy mniej ciepła niż przy łączeniu się magnezu z tlenem i dla-

tego nie jest słuszne prowadzenie reakcji w kierunku tworzenia się azotków.

F. Matjukiewicz i P. Cytowicz wskazali, że układając równanie reakcji palenia mas zawierających węgiel lub paliwo organiczne można prowadzić je albo w kierunku całkowitego utlenienia paliwa do dwutlenku węgla i wody, albo przy mniejszej zawartości utleniacza do tlenku węgla i wody.

Przykład 3. Ułożyć równanie reakcji palenia mieszaniny azotanu potasowego z iditolem.

Zakładając dla iditolu uproszczony wzór $C_{13}H_{12}O_2$ otrzymujemy dwa równania:

1. $12KNO_3 + C_{13}H_{12}O_2 = 6K_2O + 6N_2 + 13CO_2 + 6H_2O.$
2. $34KNO_3 + 5C_{13}H_{12}O_2 = 17K_2O + 17N_2 + 65CO + 30H_2O,$

które odpowiadają następującym składom:

Azotan potasowy 86%; iditol 14%,
Azotan potasowy 77%; iditol 23%.

W danym przypadku równanie reakcji niecałkowicie odpowiada rzeczywistości, gdyż przy paleniu mieszaniny azotanu potasowego z organicznymi substancjami palnymi tworzą się również pewne ilości azotynu i nadtlenku potasowego, a w wyniku łączenia się tlenku potasowego z dwutlenkiem węgla tworzy się węglan potasowy.

Układanie reakcji palenia mieszanin utleniaczy z substancjami palnymi (zwłaszcza organicznymi) wymaga wiele czasu. Dlatego A. Diemidow zaproponował posługiwanie się tablicami upraszczającymi obliczenia, w których jest podane, ile gramów utleniacza zużywa się na wydzielenie 1 g tlenu i jaka ilość substancji palnej może być utleniona za pomocą 1 g tlenu.

Tablice te układa się w następujący sposób. Wiadomo, że przy paleniu mas, nadchloran potasowy rozkłada się według równania:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2.$$

Stąd wynika, że w celu otrzymania 1 g tlenu należy użyć $139 : 64 = 2{,}17$ g $KClO_4$.

Również jest znane, że utlenienie glinu przebiega według równania:

$$\begin{array}{l} 2Al + 1{,}5O_2 = Al_2O_3. \\ 54\text{ g} \quad 48\text{ g} \end{array}$$

Stąd wynika, że przy użyciu 1 g tlenu można utlenić $54 : 48 = 1{,}12$ g glinu.

Takie dane dla utleniaczy i paliw zestawiono w tablicach: 1, 7 i 11.

Posługiwanie się tymi danymi ogromnie upraszcza obliczenia.

Przykład 4. Znaleźć skład masy ognia zielonego zawierającej chloran barowy i szelak, jeżeli wiadomo, że szelak spala się na dwutlenek węgla i wodę.

W kolumnie 7 tablicy 1 znajdujemy dla chloranu barowego liczbę 3,35, a w kolumnie 4 tablicy 11 liczbę 0,47 dla szelaku. Liczby te wyrażają ilości wagowe składników mieszaniny:

Chloran barowy	3,35
Szelak	0,47
Razem	3,82

lub w procentach:

Chloran barowy	87,5%
Szelak	12,5%

§ 2. OBLICZANIE SKŁADU MIESZANIN TRÓJSKŁADNIKOWYCH I WIELOSKŁADNIKOWYCH

W niektórych przypadkach można rozpatrywać mieszaniny potrójne jako składające się z dwu mieszanin podwójnych zawierających ten sam utleniacz.

Jednakże często obecność w masie dwu różnych substancji palnych istotnie zmienia kierunek reakcji i wtedy takie podejście do omawianego zagadnienia jest niesłuszne.

Na przykład w masie: azotan barowy + glin + siarka zachodzi reakcja pomiędzy glinem i siarką, tworzy się Al_2S_3, który dalej może spalać się na Al_2O_3 i SO_2.

W produktach palenia tej masy mogą znajdować się: BaO, Al_2O_3, $Ba(AlO_2)_2$, BaS, $BaSO_4$, Al_2S_3, SO_2, N_2 i inne.

Skład produktów palenia zależy nie tylko od stosunku składników masy, ale i od warunków palenia masy, mianowicie od ciśnienia otaczającego środowiska, od temperatury początkowej, od ścisłości masy, od średnicy elementu itp.

Przy orientacyjnych obliczeniach mas potrójnych zawierających utleniacz, paliwo metaliczne i paliwo organiczne (lepiszcze) może być przyjęte rozumowanie w przykładzie 5.

Przykład 5. Znaleźć skład masy potrójnej złożonej z azotanu barowego, magnezu i iditolu, zakładając całkowite spalenie iditolu na dwutlenek węgla i wodę.

Posługując się tabelami A. Diemidowa, znajdujemy skład dwu mieszanin podwójnych:

Azotan barowy 68%; magnez 32%,
Azotan barowy 88%; iditol 12%.

Zakładając, że zawartość 4% iditolu zapewni dostateczną wytrzymałość gwiazdki oświetlającej, wybieramy stosunek mas podwójnych w masie potrójnej jako równy 2 : 1.

Wychodząc z tego założenia wykonujemy następujące obliczenia:

Azotan barowy: $\frac{68 \cdot 2}{3} + \frac{88 \cdot 1}{3} \approx 75\%$,

Magnez: $\frac{32 \cdot 2}{3} \approx 21\%$,

Iditol: $\frac{12 \cdot 1}{3} = 4\%$.

Sumaryczne równanie reakcji palenia tej masy można wyrazić równaniem:

$$13{,}9Ba(NO_3)_2 + 39{,}5Mg + C_{13}H_{12}O_2 =$$
$$= 13{,}9BaO + 13{,}9N_2 + 39{,}5MgO + 13CO_2 + 6H_2O.$$

Wybrany w ten sposób stosunek pomiędzy masami podwójnymi nie jest optymalny, a otrzymany skład jest w znacznej mierze orientacyjny i drogą dalszych prób praktycznych powinien być udoskonalony.

W niektórych masach ogni sygnalizacyjnych sól barwiąca płomień nie bierze udziału w procesie palenia masy (jeśli nie uwzględnić przejściowych produktów reakcji).

Przykład 6. Znaleźć skład masy ognia czerwonego, jeżeli masa ta ma zawierać chloran potasowy, węglan strontowy i szelak. Reakcja palenia tej masy da się wyrazić równaniem:

$$13KClO_3 + nSrCO_3 + C_{16}H_{24}O_5 = 13KCl + nSrO + (16+n)CO_2 + 12H_2O.$$

Doświadczenie uczy, że w celu otrzymania płomienia o dobrej barwie czerwonej wystarczy wziąć 20—25% węglanu strontowego, a pozostałe 80—75% rozdzielić pomiędzy chloran potasowy i szelak według podanego wyżej równania reakcji.

Przy zawartości 25% węglanu strontowego otrzymujemy skład:

Chloran potasowy	63%
Węglan strontowy	25%
Szelak	12%.

§ 3. OBLICZANIE SKŁADU MAS O UJEMNYM BILANSIE TLENOWYM

W wielu przypadkach efekt specjalny mas pirotechnicznych jest lepszy, jeżeli w procesie spalania substancji palnej bierze udział nie tylko tlen utleniacza, ale i tlen powietrza. Wynika to stąd, że dla szeregu rodzajów mas pirotechnicznych (oświetlających, zapalających i innych) efekt specjalny zwiększa się, gdy wzrasta

efekt cieplny reakcji palenia mas. Przy zachowaniu pozostałych warunków bez zmiany efekt cieplny będzie tym większy, im jest mniej utleniacza w masie, a równocześnie — im jest więcej w masie substancji palnej całkowicie spalającej się (częściowo za pomocą tlenu powietrza).

Masy zawierające nadmiar substancji palnej dają zwykle dobry efekt specjalny wtedy, gdy paliwo jest substancją łatwo utleniającą się, zdolną spalać się częściowo za pomocą powietrza.

Najbardziej typowym przykładem takiego paliwa jest magnez. W niektórych przypadkach racjonalnie zestawione masy zawierać mogą tyle magnezu, że jedynie połowa jego utlenia się tlenem utleniacza, gdy druga połowa spala się tlenem powietrza.

Na odwrót, masy zawierające paliwo trudno utleniające się (gruboziarniste aluminium, krzem, pewne substancje organiczne) powinny mieć odpowiednią do jego pełnego spalenia ilość utleniaczy, w tym przypadku bowiem substancja palna nie może być spalona tlenem powietrza.

Ilość substancji palnej, która może się spalić za pomocą tlenu powietrza, oznacza się doświadczalnie.

Masy pirotechniczne, zawierające więcej tlenu, niż to potrzeba do całkowitego utlenienia substancji palnej, nazywamy masami o dodatnim bilansie tlenowym; nadmiar utleniacza nie biorącego czynnego udziału w procesie palenia masy jest we wszystkich przypadkach szkodliwy.

Mas o dodatnim bilansie tlenowym w praktyce nie stosuje się.

Masy zawierające tylko ilość utleniacza niezbędną do całkowitego spalenia substancji palnej zawartej w masie nazywamy masami o zerowym bilansie tlenowym. Udział tlenu powietrza w paleniu się takich mas jest możliwy, ale niekonieczny (zwykle jest on nieznaczny).

Masy, zawierające ilość utleniacza niedostateczną do zapewnienia całkowitego spalenia substancji palnej, nazywamy masami o ujemnym bilansie tlenowym.

Większość stosowanych obecnie mas pirotechnicznych ma ujemny bilans tlenowy.

Efektywność działania tych mas zależy w dużej mierze od tego, w jakim stopniu tlen powietrza może praktycznie brać udział w procesie palenia.

Jako „bilans tlenowy masy *(n)*" rozumie się tę ilość tlenu w gramach, której dodanie jest niezbędne do całkowitego utlenienia wszystkich substancji palnych zawartych w 100 g masy.

Stosunek ilości utleniacza zawartego w masie do ilości, która jest niezbędna do całkowitego spalenia substancji palnej znajdu-

jącej się w masie, nazywamy współczynnikiem zabezpieczenia substancji palnej w utleniacz (k).

Bilans tlenowy, przy którym uzyskujemy najlepszy efekt specjalny, nazywamy optymalnym bilansem tlenowym.

Określeniem „aktywny" bilans tlenowy ujmujemy bilans tlenu nie związanego trwale, tlenu „aktywnego".

Na przykład równanie reakcji:

$$Sr(NO_3)_2 + 5Mg = SrO + N_2 + 5MgO$$

zostało ułożone z uwzględnieniem „aktywnego" bilansu tlenowego. Przy „pełnym" bilansie tlenowym należałoby wziąć pod uwagę całkowitą ilość tlenu zawartą w utleniaczu i założyć, że choćby tylko w strefie płomienia otrzyma się wolny metal zawarty w utleniaczu. Odpowiednio do tego należy ułożyć równanie reakcji.

Poniżej dla przykładu podajemy równanie reakcji, wychodząc z „pełnego" bilansu tlenowego:

$$Sr(NO_3)_2 + 6Mg = Sr + N_2 + 6MgO.$$

Masy o „pełnym" bilansie tlenowym należą oczywiście do mas o ujemnym bilansie tlenowym.

Poniżej podajemy przykład obliczenia masy o ujemnym bilansie tlenowym, przy czym zakładamy konkretną jego wartość (w gramach).

Przykład 7. Obliczyć skład mieszaniny podwójnej; chloran potasowy + magnez, przy założeniu, że jej bilans tlenowy $n = -20$g O_2.

W tablicach 1 i 7 znajdujemy dla chloranu potasowego i magnezu odpowiednie liczby: 2,55 i 1,52.

Obliczamy, że 20 g tlenu utlenia $20 \cdot 1{,}52 = 30{,}4$ g magnezu.

Pozostałe 69,6 g masy powinno być jak zwykle obliczone według zerowego bilansu tlenowego.

Zawartość chloranu potasowego w masie wyniesie:

$$\frac{2{,}55 \cdot 69{,}6}{2{,}55 + 1{,}52} = 43{,}6\%,$$

a magnezu $100 - 43{,}6 = 56{,}4\%$.

Tlenem utleniacza spali się $56{,}4 - 30{,}4 = 26{,}0\%$ magnezu.

Współczynnik zabezpieczenia substancji palnej w utleniacz wynosi $k = 26{,}0 : 56{,}4 = 0{,}46$.

Podobne obliczenia można przeprowadzić w analogiczny sposób i dla mas wieloskładnikowych.

W wielu przypadkach zachodzi konieczność sprawdzenia za pomocą obliczenia już opracowanej recepty na masę. Szczególnie

wyliczenie bilansu tlenowego n i współczynnika k daje możność oceny stopnia zetknięcia palącej się masy z tlenem powietrza; wyliczenie tych wielkości daje możność wyjaśnienia przyczyn iskrzenia mas pirotechnicznych itp.

Sposób obliczania wielkości n i k podajemy w następującym przykładzie.

Przykład 8. Obliczyć n i k dla masy żółtego ognia o składzie:

Chloran potasowy	60%
Szczawian sodowy	25%
Szelak	15%

Z tablic 11 i 1 znajdujemy, że do spalenia (na CO_2 i H_2O) 0,47 g szelaku lub 8,37 g szczawianu sodowego potrzeba 2,55 g chloranu potasowego. Stąd do spalenia 15 g szelaku potrzeba $\frac{2,55 \cdot 15}{0,47} = 81,5$ g chloranu potasowego, a do spalenia 25 g szczawianu sodowego $\frac{2,55 \cdot 25}{8,37} = 7,6$ g chloranu potasowego.

Współczynnik zabezpieczenia substancji palnej w utleniacz

$$k = \frac{60}{81,5 + 7,6} = 0,67,$$

a wartość bilansu tlenowego

$$n = \frac{60 - (81,5 + 7,6)}{2,55} = -11,5 \text{g } O_2.$$

§ 4. OBLICZANIE SKŁADU MAS ZAWIERAJĄCYCH ORGANICZNE ZWIĄZKI CHLORU I METAL

W masach zawierających organiczne związki chloru i metal rolę utleniaczy odgrywają związki organiczne chloru, a rolę substancji palnej proszek czynnego metalu.

W masach tego typu powinno być utleniacza tyle, aby zawarty w nim chlor wystarczył do całkowitego „utlenienia" metalu.

Na przykład — na każdy gramoatom cynku należy wziąć tyle utleniacza, aby zawierał on 2 gramoatomy chloru.

Biorąc to pod uwagę należy w następujący sposób wyrazić równanie reakcji pomiędzy sześciochloroetanem i cynkiem:

$$C_2Cl_6 + 3Zn = 2C + 3ZnCl_2.$$

W celu uproszczenia obliczeń można wykorzystać dane z tablicy 13, w której podano, z jakiej ilości utleniacza wydziela się 1 g chloru i jaka ilość metalu wiąże się z 1 g chloru.

Przykład 9. Obliczyć ilość składników w mieszaninie podwójnej: sześciochloroetan + aluminium.

Rozwiązanie:

Sześciochloroetanu	1,11 g
Aluminium	0,27 g
Razem mieszaniny	1,38 g

lub w procentach:

$$\text{Sześciochloroetanu} \frac{1{,}11 \cdot 100}{1{,}38} = 80{,}5\%$$

$$\text{Aluminium} \quad 100 - 80{,}5 = 19{,}5\%.$$

Tablica 13

Związek organiczny chloru (utleniacz)	Ciężar cząsteczkowy	Ilość substancji wydzielającej 1 g chloru	Substancja palna — metal	Ciężar atomowy	Ilość metalu wiążącego się z 1 g chloru
Czterochlorek węgla CCl_4	154	1,08	cynk	65,4	0,92
Sześciochloroetan C_2Cl_6	237	1,11	aluminium	27,0	0,27
Sześciochlorobenzen C_6Cl_6	285	1,34	magnez	24,3	0,34
Sześciochlorocykloheksan $C_6H_6Cl_6$	291	1,37	cyrkon	91,2	0,64
Polichlorek winylu $(C_2H_3Cl)_n$	60,5	1,76	żelazo	55,8	0,53 (tworzy się $FeCl_3$)
			żelazo	55,8	0,79 (tworzy się $FeCl_2$)

Obliczenia składów mas mieszanych potrójnych zawierających związki chloroorganiczne są bardziej skomplikowane.

Przykład 10. Obliczyć skład masy ognia zielonego, zawierającego azotan barowy + sześciochloroetan + magnez.

Praktyka wykazuje, że w celu uzyskania płomienia o dobrej barwie w masach o świetle zielonym i czerwonym, zawierających utleniacze — azotany, należy wprowadzić co najmniej 15% związków chloroorganicznych. Stąd wynika warunek dodatkowy; masa powinna zawierać 15% sześciochloroetanu, którego węgiel powinien być utleniony co najmniej do CO.

Rozwiązanie. Na reakcję z 15% C_2Cl_6 potrzeba $\frac{15 \cdot 0{,}34}{1{,}11} = 4{,}6\%$ magnezu.

Sześciochloroetan rozkładając się daje $\frac{15 \cdot 24}{237} = 1{,}5\%$ węgla, który zgodnie

z założeniem powinien utlenić się do CO. Posługując się tablicami 1 i 11 znajdujemy ilość azotanu barowego potrzebną do utlenienia węgla:

$$0{,}75 \text{ — } 3{,}27$$
$$1{,}5 \text{ — } x.$$
$$x = 6{,}5\% \ Ba(NO_3)_2.$$

Teraz wiemy, że w 100 g masy powinno być:

$$15 \text{ g } C_2Cl_6 + 4{,}6 \text{ g Mg} + 6{,}5 \text{ g } Ba(NO_3)_2.$$

Znajdujemy teraz, ile gramów masy powinno wypadać na podwójną mieszaninę $Ba(NO_3)_2$ + Mg:

$$z = 100 - 15 - 4{,}6 - 6{,}5 = 73{,}9 \text{ g.}$$

Posługując się tablicami 1 i 7 znajdujemy, że w 73,9 g masy powinno być:

$$\frac{3{,}27 \cdot 73{,}9}{3{,}27 + 1{,}52} = 48{,}7 \text{ g } Ba(NO_3)_2 \text{ i } 25{,}2 \text{ g magnezu.}$$

Zestawiając wyniki obliczeń otrzymujemy skład masy:

Azotan barowy	48,7 + 6,5 = 55,2%
Sześciochloroetan	15%
Magnez	25,2 + 4,6 = 29,8%.

Przykład 11. Obliczyć skład masy ognia zielonego, opierając się na poprzedniej recepcie z tym, że należy do niej dodać 5% szelaku jako lepiszcza i założyć, że szelak powinien się spalić do CO i H_2O.

Rozwiązanie. Posługując się tablicami 1 i 11 znajdujemy, że do 5% szelaku należy dodać $\frac{3{,}27 \cdot 5}{0{,}80} = 20{,}4\% \ Ba(NO_3)_2$.

W 100 g masy będzie zatem 20,4 + 5 = 25,4 g mieszaniny azotanu barowego z szelakiem.

W poprzednim składzie zmniejszamy ilość mieszaniny podwójnej azotan barowy + magnez o tę właśnie wielkość:

$$73{,}9 - 25{,}4 = 48{,}5 \text{ g}$$

i znajdujemy, że w 48,5 g mieszaniny zawarte jest 32,0 g azotanu barowego i 16,5 g magnezu. Zestawiając powyższe dane otrzymujemy skład masy:

Azotan barowy	6,5 + 20,4 + 32,0 = 58,9%
Magnez	4,6 + 16,5 = 21,1%
Sześciochloroetan	15 %
Szelak	5 %.

Bibliografia

1. I. W. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii,* Oborongiz, czasć 1, Moskwa, 1940.
2. A. N. Diemidow: *Wwiedienije w pirotiechniku,* Wojenizdat, Moskwa, 1939.
3. P. S. Cytowicz: *Opyt racjonalnoj pirotiechniki,* SPB, 1894.
4. F. F. Matjukiewicz: *Sobranije formul i riecieptow potiesznoj pirotiechnii,* SPB, 1861.

Rozdział VI

EFEKT CIEPLNY REAKCJI PALENIA MAS PIROTECHNICZNYCH

Ilość ciepła wydzielająca się przy paleniu mas pirotechnicznych określa w znacznej mierze jego efekt specjalny.

Ilość ciepła wydzielająca się przy spaleniu 1 g masy pirotechnicznej nazywamy efektem cieplnym reakcji palenia masy.

Efekt cieplny reakcji palenia masy pirotechnicznej może być wyznaczony dwoma sposobami:

1. Przez obliczenie na podstawie prawa Hessa.
2. Doświadczalnie — przez spalenie masy pirotechnicznej w bombie kalorymetrycznej.

§ 1. OBLICZANIE EFEKTU CIEPLNEGO REAKCJI PALENIA

Obliczenie wyżej podanego efektu wykonuje się na podstawie prawa, które głosi: „Jeśli układ w jednym przypadku przechodzi ze stanu *1* do stanu *3*, bezpośrednio lub przez pewien szereg stanów pośrednich, a w drugim przypadku przez inny szereg stanów pośrednich, to ostateczny efekt cieplny bezpośredniej przemiany jest równy sumie efektów reakcji pośrednich, czyli suma efektów jednego szeregu przemian równa się sumie efektów drugiego szeregu przemian". Inaczej mówiąc $Q_{1,3} = Q_{1,2} + Q_{2,3}$, gdzie $Q_{1,3}$ jest to ilość ciepła wydzielana lub pochłaniana przy przejściu układu ze stanu *1* do stanu *3*, a $Q_{1,2}$ i $Q_{2,3}$ są ilościami ciepła wydzielanymi lub pochłanianymi przy przejściu układu ze stanu *1* do stanu *2* i ze stanu *2* do stanu *3*.

Z prawa Hessa wynika, że ciepło tworzenia się produktów palenia mas pirotechnicznych bezpośrednio z pierwiastków jest równe ciepłu tworzenia się składników mas plus ciepło wydzielane przy paleniu się masy. A zatem *ciepło reakcji palenia oznacza się jako różnicę pomiędzy cieplem tworzenia się produktów palenia i cieplem tworzenia się składników mas*

$Q_{2,3}$	$=$	$Q_{1,3}$	$-$	$Q_{1,2}$
Ciepło palenia masy pirotechnicznej		Ciepło tworzenia się produktów spalania		Ciepło tworzenia się składników masy

Palenie masy pirotechnicznej na przestrzeni otwartej przebiega zwykle ze stosunkowo niewielką prędkością; można więc liczyć, że palenie zachodzi przy stałym ciśnieniu. Ponieważ w tablicach termochemicznych podaje się zwykle ciepła tworzenia się związków przy stałym ciśnieniu, przeto posługując się tymi danymi i przytoczonym wzorem można również obliczyć ciepło reakcji $Q_{2,3}$ przy stałym ciśnieniu*.

Dane o cieple tworzenia się wielu utleniaczy i produktów ich rozkładu przytoczono w tablicy 1, ciepła zaś tworzenia tlenków w tablicach 5 i 6 (patrz rozdział III). W tablicy 14 podano ciepła tworzenia się niektórych związków i produktów ich palenia.

Jako przykład podajemy obliczenie efektu cieplnego reakcji palenia mieszaniny:

$$3Ba(NO_3)_2 + 10Al = 3BaO + 3N_2 + 5Al_2O_3.$$

Ciepło tworzenia się produktów reakcji:

$5Al_2O_3$	$393 \cdot 5 = 1965$
$3BaO$	$133 \cdot 3 = 399$
	2364 kcal$(Q_{1,3})$

Ciepło tworzenia się składników masy:

$3Ba(NHO_3)_2$ $\quad 237 \cdot 3 = 711$ kcal $(Q_{1,2})$.

Ciepło reakcji palenia:

$$Q_{2,3} = 2364 - 711 = 1653 \text{ kcal.}$$

Suma ciężarów cząsteczkowych masy:

$$M = 261{,}4 \cdot 3 + 27{,}0 \cdot 10 = 1054.$$

Efekt cieplny masy $\quad q = \dfrac{1653}{1054} = 1{,}568$ kcal/g.

---

* Tym właśnie różni się obliczanie ciepła palenia mas pirotechnicznych od obliczania ciepła rozkładu materiałów wybuchowych, gdzie oblicza się Q_v. Jedynie przy wybuchu mas pirotechnicznych można w pewnym przybliżeniu uważać, że reakcja przebiega w stałej objętości, i wtedy należy wprowadzić poprawkę na brak pracy rozszerzających się gazów:

$$Q_v = Q_p + 0.57n,$$

gdzie Q_v — ciepło reakcji w stałej objętości w kcal,

Q_p — ciepło reakcji przy stałym ciśnieniu w kcal,

n — liczba powstałych w reakcji gramocząsteczek produktów gazowych.

Wielkość 0,57 oblicza się z równania stanu $pv = RT$ jako wartość RT, gdzie $R = 1{,}98$ cal/°C, $T = 273 + 15$°C (patrz A. Rakowskij: *Wwiedenije w fizyczeskuju chimiju*, gł. IV, § 55-57, 1937).

Ciepło tworzenia się składników mas pirotechnicznych i niektórych produktów palenia*

Związek	Ciepło tworzenia kcal/mol	Związek	Ciepło tworzenia kcal/mol
NaF	136	AlN	75
Na_3AlF_6	758	$AlCl_3$	167
Na_2SiF_6	669	Al_2S_3	140
$NaHCO_3$	226	$Pb(NO_3)_2$	107
Na_2CO_3	271	$FeCl_3$	94
$Na_2C_2O_4$	315	NH_3 gazowy	11
$NaNO_2$	88	NH_4Cl	75
Na_2SO_4	332	HCl gaz	36
K_2CO_3	282	CCl_4 ciekły	25
K_2SO_4	342	CH_4 — metan	18
$Cu(OH)_2$	107	C_6H_6 — benzen	—13
$CuCO_3$	143	$C_{10}H_8$ — naftalen	—16
CuCNS	(—10)	$C_{14}H_{10}$ — antracen	—32
CuCl	32	$C_6H_{10}O_5$ — skrobia	227
$CuCl_2$	53	$C_{12}H_{24}O_{12}$ —cukier mlekowy	651
$MgCO_3$	267	C_2H_6O — alkohol etylowy	67
Mg_3N_2	115	$C_4H_{10}O$ — eter etylowy	65
MgS	84	$C_{16}H_{24}O_5$ — szelak	227
$MgCl_2$	153	$C_{48}H_{42}O_7$ — iditol	544
MgF_2	264	$C_7H_5N_3O_6$ — trotyl	16
$SrCO_3$	290	$C_3H_6N_6O_6$ — heksogen	—21
SrC_2O_4	(288)	$C_6H_{12}N_4$ — urotropina	—30
SrO_2	154	C_2Cl_6 — sześciochloroetan	54
Sr_3N_2	92	CS_2 — dwusiarczek węgla	—21
$SrSO_4$	342	$C_{24}H_{29}(ONO_2)_{11}O_9$ — piroksylina (13% N)	656
$SrCl_2$	198	$C_{24}H_{31}(ONO_2)_9O_{11}$ — bawełna kolodionowa	639
$BaCO_3$	285		
Ba_3N_2	90		
$ZnCl_2$	99		

* Tablica została ułożona według danych zawartych w kalendarzach termochemicznych, przytoczonych na końcu książki; liczby podano z dokładnością wymaganą dla obliczeń technicznych; dane dla szelaku i iditolu — z doświadczeń autora.

W tablicy 15 podano efekty cieplne niektórych mas pirotechnicznych; składniki tych mas są dobrane w stosunku stechiometrycznym; efekt cieplny obliczono na podstawie prawa Hessa; przyjęto, że jeśli w wyniku reakcji powstaje woda, to znajduje się ona w stanie ciekłym.

Jeśli nie brać pod uwagę substancji, których palenie (podobnie jak stopu elektron) odbywa się kosztem tlenu powietrza, to największy efekt cieplny mają masy fotobłyskowe, za nimi następują masy oświetlające i smugowe; znacznie mniej ciepła wydzielają przy paleniu masy ogni sygnalizacyjnych, masy dymów zasłonowych, a najmniej masy barwnych dymów sygnalizacyjnych. Recepty mas zapalających są tak liczne, a ich składniki tak różnorodne, że efekt cieplny uzyskiwany przy paleniu zmienia się w bardzo szerokich granicach.

Masy o ujemnym bilansie tlenowym palące się z udziałem tlenu powietrza mają większy efekt cieplny niż masy złożone z tych samych składników, ale dobranych w stosunkach stechiometrycznych.

Jako przykład może służyć masa: 44% $KClO_3$ + 56% Mg o ujemnym bilansie tlenowym $n = -20$ g O_2; reakcję palenia tej masy można ująć równaniem:

$$KClO_3 + 6{,}5\ Mg + 1{,}75\ O_2 = KCl + 6{,}5\ MgO.$$

Efekt cieplny reakcji palenia tej masy wynosi:

$$q = \frac{146 \cdot 6{,}5 + 106 - 96}{123 + 24{,}3 \cdot 6{,}5} = 3{,}41 \text{ kcal/g}.$$

W porównaniu z masą podaną w tablicy 15, złożoną z tych samych składników, ale wziętych w stosunkach stechiometrycznych, uzyskujemy zwiększenie efektu cieplnego o 49%.

§ 2. DOŚWIADCZALNE OZNACZANIE EFEKTU CIEPLNEGO REAKCJI PALENIA

W celu oznaczenia efektu cieplnego reakcji palenia mas pirotechnicznych na drodze doświadczalnej spala się określoną odważkę masy w bombie kalorymetrycznej. Ilość wydzielonego ciepła oznacza się jako iloczyn pojemności układu: woda plus aparatura przez różnicę temperatur wody, w której została zanurzo-

Tablica 15

Efekt cieplny reakcji palenia niektórych mas pirotechnicznych

Nr	Skład masy w %	Produkty spalania	Efekt cieplny kcal/g	Zastosowanie masy
1.	$KClO_4$ — 83, Be — 17	KCl, BeO	3,19	w praktyce nie stosuje się
2.	$KClO_4$ — 60, Mg — 40	KCl, MgO	2,24	masa fotobłyskowa
3.	$KClO_3$ — 63, Mg — 37	KCl, MgO	2,29	,, ,,
4.	$Ba(NO_3)_2$ — 68, Mg — 32	BaO, N_2, MgO	1,73	,, ,,
5.	$KClO_4$ — 66, Al — 34	KCl, Al_2O_3	2,45	masa zapalająca
6.	$NaNO_3$ — 60, Al — 40	Na_2O, Al_2O_3, N_2	2,00	masa oświetlająca (bez lepiszcza)
7.	Fe_2O_3 — 75, Al — 25	Fe, Al_2O_3	0,92	masa zapalająca (termit)
8.	$Ba(NO_3)_2$ — 75, Mg — 21, iditol — 4	BaO, N_2, MgO, H_2O, CO_2	1,23	masa oświetlająca
9.	$Ba(NO_3)_2$ — 63, Al — 27, siarka — 10	BaO, N_2, Al_2O_3, Al_2S_3	1,40	,, ,,
10.	$Sr(NO_3)_2$ — 69, Mg — 25, żywiczan wapnia — 6	SrO, N_2, MgO, CaO, H_2O, CO	1,48	masa smugowa
11.	$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ — 88, szelak — 12	$BaCl_2$, H_2O, CO_2	0,99	masa ognia zielonego
12.	$KClO_3$ — 57, $SrCO_3$ — 25, szelak — 18	KCl, $SrCO_3$, H_2O, CO	0,61	masa ognia czerwonego
13.	C_2Cl_6 — 81, Al — 19	C, $AlCl_3$	0,96	masa dymu zasłonowego
14.	CCl_4 — 54, Zn — 46	C, $ZnCl_2$	0,61	masa dymna
15.	$KClO_3$ — 35, laktoza — 25, rodamina — 40	KCl, H_2O, CO, rodamina*	0,38	masa dymu czerwonego
16.	$K_2Cr_2O_7$ — 72, Fe — 28	K_2O, Cr_2O_3, Fe_2O_3	0,17	w praktyce nie stosuje się
17.	KNO_3 — 75, węgiel — 15, siarka — 10	K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S, CO, CO_2 H_2O, N_2	0,66	proch czarny
18.	Mg — 90, Al — 10	MgO, Al_2O_3	6,10	stop ,,elektron'' (pali się tlenem powietrza)

* W praktyce przy paleniu masy w pewnym stopniu następuje rozkład barwnika.

na bomba na początku i na końcu doświadczenia. Pojemność cieplną układu, nazywaną inaczej „liczbą wodną" kalorymetru, wyznacza się uprzednio doświadczalnie przez spalenie w bombie kalorymetrycznej substancji (na przykład kwasu benzoesowego) o dobrze znanym cieple spalania.

Objętość bomby kalorymetrycznej wynosi zwykle 300 — 400 cm^3, a ciężar wody w naczyniu kalorymetrycznym — około 3 kG (wodę waży się z dokładnością do 1 G).

Masy pirotechniczne spala się w większości przypadków w atmosferze powietrza, rzadziej w atmosferze azotu lub argonu. Spalanie mas pirotechnicznych w atmosferze tlenu nie miałoby sensu, gdyż efekt cieplny masy przy zupełnym utlenieniu wszystkich substancji palnych można niemal zawsze obliczyć dostatecznie dokładnie na podstawie prawa Hessa.

Jeżeli szukamy ciepła wydzielanego przez masę o ujemnym bilansie tlenowym (przy spalaniu jej w warunkach normalnych — w powietrzu), to staramy się wprowadzić do bomby maksymalną ilość powietrza, a odważkę masy zmniejszyć do minimalnej granicy, przy której oznaczenie może być jeszcze dokładne. W tym przypadku bierzemy odważkę 0,5—1g, taką jednak, aby przyrost temperatury wody w kalorymetrze wynosił co najmniej 0,3°C. Należy przy tym uwzględnić tę okoliczność, że bomba o pojemności 300 cm^3, napełniona powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym, zawiera 0,1g tlenu, którego wystarcza jedynie do utlenienia 0,5 g masy o bilansie tlenowym $n = -20$ g O_2.

O tym, że w wielu przypadkach tlen powietrza bierze aktywny udział w procesie palenia mas pirotechnicznych mających ujemny bilans tlenowy, można przekonać się na podstawie niżej przytoczonych danych doświadczalnych. W bombie kalorymetrycznej pojemności 300 cm^3 spalano w atmosferze powietrza 0,5 g masy o składzie:

Azotan barowy . .	67%
Magnez	23%
Lepiszcze	10%.

Bilans tlenowy tej masy $n = -16$ g O_2. Przy spalaniu w bombie uzyskano efekt cieplny 1,51 kcal/g (spalano w stałej objętości; utworzona woda w postaci cieczy). Przy założeniu, że tlen powietrza bierze udział w procesie palenia i całkowicie utlenia wszystkie niespalone składniki masy, efekt cieplny masy wynosi 1,85 kcal/g (woda w postaci cieczy).

W atmosferze azotu spala się jedynie pewne masy dymne, te mianowicie, na które tlen powietrza wywierałby działanie utle-

niające spalając częściowo lub nawet całkowicie substancję dymotwórczą, a tym samym zniekształcając wyniki oznaczenia. Również azot w stosunku do mas zawierających magnez lub glin nie jest gazem obojętnym, gdyż owe metale reagują z azotem i tworzą azotki Mg_3N_2 lub AlN.

Jeśli należy całkowicie uniknąć wpływu środowiska zewnętrznego na proces palenia mas zawierających magnez lub glin, to jest celowe prowadzenie prób w bombie kalorymetrycznej w atmosferze gazu obojętnego — argonu.

W celu zapalenia wielu mas pirotechnicznych jest wystarczające dotknięcie ich cienkim drutem stalowym, nagrzanym do czerwieni przez prąd elektryczny. Jeśli nie udaje się w ten sposób zapalić masy, to na wierzch masy zasadniczej sypie się niewielką ilość (setne części grama) masy podpałowej, której efekt cieplny powinien być wcześniej oznaczony. Zastosowanie mas podpałowych wybitnie zmniejsza dokładność oznaczenia kalorymetrycznego wskutek możliwości reakcji pomiędzy produktami palenia masy podpałowej i zasadniczej. Dlatego masę podpałową używa się jedynie w wyjątkowych przypadkach.

§ 3. ZWIĄZEK POMIĘDZY RODZAJEM MAS I EFEKTEM CIEPLNYM REAKCJI PALENIA

Na podstawie danych obliczeniowych, przytoczonych w tablicy 15, i na podstawie danych doświadczalnych można ustalić związek pomiędzy rodzajem mas a ilością ciepła wydzielaną przy paleniu (tablica 16).

Tablica 16

Związek pomiędzy rodzajem mas i efektem cieplnym reakcji palenia

Rodzaj masy	Efekt cieplny kcal/g
Masy fotobłyskowe	1,7—3,0
Masy oświetlające i smugowe	1,2—2,0
Masy ogni sygnalizacyjnych	0,6—1,2
Masy dymów zasłonowych	0,4—1,0
Masy barwnych dymów sygnalizacyjnych	0,3—0,6
Masy zapalające (zawierające utleniacz)	0,8—3,0

Bibliografia

1. E. W. Bricke, A. F. Kapustinskij i inni: *Tiermiczeskije konstanty nieorganiczeskich wieszczestw*, Izd. AN SSSR, Moskwa—Leningrad, 1949.
2. F. Rossini, D. Wagman i inni: *Selected Values of chemical thermodynamic Properties*, Washington, 1952.
3. S. M. Skuratow, A. W. Oczkin: *Tiermochimija (prakticzeskije raboty)*, izd. MGU, Moskwa, 1951.
4. M. M. Popow: *Tiermomietrja i kalorimietrja*. Izd. MGU, Moskwa, 1954.
5. A. Wajsberger: *Fiziczeskije mietody organiczeskoj chimii*, t II, Izd. inostr. litieratury. Moskwa, 1952, gł. XVII, Kalorimietrija.
6. J. Spice, L. Staveley: *Rasprostranienije ekzotiermiczeskich reakcij w twierdych sistemach*. Soobszczenije 2, *J. Soc. Chem. Ind.* **68**, 348, 1949.

Rozdział VII

PRODUKTY GAZOWE REAKCJI PALENIA MAS PIROTECHNICZNYCH

Niemal zawsze reakcji palenia mas pirotechnicznych towarzyszy powstawanie pewnej ilości produktów gazowych.

Spośród stosowanych w praktyce mas pirotechnicznych zupełnie nie daje produktów gazowych jedynie termit żelazowo-glinowy.

W masach oświetlających, smugowych, sygnalizacyjnych świetlnych i fotobłyskowych powstanie produktów gazowych jest konieczne w tym celu, aby przy paleniu uzyskać płomień i w ten sposób zwiększyć ilość wypromieniowanej energii świetlnej.

W masach dymnych obecność gazów w produktach palenia jest potrzebna po to, aby przy ich pomocy wyrzucić cząstki substancji dymnych ze strefy reakcji.

Również pożądana jest obecność produktów gazowych w masach zapalających, gdyż zwiększa to obszar pożaru.

Jednocześnie podczas palenia mas pirotechnicznych obok produktów gazowych otrzymuje się odpowiednią ilość stałych produktów reakcji*.

Stosunek pomiędzy ilością stałych i gazowych produktów reakcji zależy od przeznaczenia masy i od efektu specjalnego. Na przykład produkty gazowe reakcji mas oświetlających i smugowych wynoszą 15 — 25% ciężaru. Masy dymne wydzielają przy paleniu znacznie większą ilość produktów gazowych, wynoszącą w przybliżeniu 40—50%**.

Objętość produktów gazowych powstających przy paleniu 1 g masy pirotechnicznej, sprowadzoną do temperatury 0°C i ciśnienia 760 mm, nazywamy objętością właściwą i oznaczamy przez v_0.

Przy obliczeniach do objętości gazów tworzących się przy pale-

---

* Wyjątek stanowią jedynie pewne substancje palne lub ich mieszaniny spalające się tlenem powietrza. Na przykład węglowodory ciekłe — benzyna, nafta, ropa naftowa i inne stosowane do napełniania środków zapalających dają przy paleniu bardzo mało produktów stałych.

** Liczne masy oparte na związkach chloroorganicznych wydzielają przy paleniu stosunkowo małą ilość produktów gazowych.

niu (CO, CO_2 i innych) dodaje się zwykle objętość zajmowaną przez parę utworzonej w reakcji wody.

Objętość v_t zajmowaną przez produkty gazowe w temperaturze palenia oblicza się według równania

$$v_t = v_0\left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

gdzie t — temperatura reakcji palenia masy w °C.

Przy tym pod uwagę należy brać nie tylko właściwe gazy i parę wodną, ale i wszystkie substancje znajdujące się w stanie gazowym w temperaturze reakcji palenia.

Jako przykład może służyć reakcja palenia mieszaniny chloranu potasowego i glinu:

$$KClO_3 + 2Al = KCl + Al_2O_3.$$

Ponieważ temperatura palenia tej mieszaniny wynosi około 3000°C, a chlorek potasowy wrze w temp. 1415°C, przeto w temperaturze reakcji będzie on się znajdował całkowicie w stanie gazowym. Tym właśnie tłumaczy się zjawisko, że w pewnych przypadkach palenie się tej mieszaniny może być podobne do zjawiska wybuchu.

Produkty gazowe reakcji palenia mas pirotechnicznych tworzą się głównie z utlenionych lub rozłożonych składników zawierających wodór, węgiel, azot i siarkę. Pierwsze dwa pierwiastki wchodzą w skład związków organicznych stosowanych jako składniki mas pirotechnicznych.

Azot zawierają związki organiczne nitrowe i aminowe, a ponadto azotany, które w pirotechnice najczęściej stosowane są jako utleniacze.

Siarkę stosuje się w postaci siarczku (Sb_2S_3, pirytu itp.), a niekiedy w postaci wolnego pierwiastka.

Podczas rozkładu związków omawianych pierwiastków tworzą się H_2, H_2O, CO, CO_2, N_2 i SO_2.

W tablicy 17 podano, jaką objętość zajmuje w warunkach normalnych 1 gram wymienionych gazów.

Jak wynika z tablicy 17, w stanie gazowym największą objętość zajmuje wodór, a następnie para wodna i tlenek węgla CO. Na podstawie tych danych można wyprowadzić ważny wniosek, że w celu uzyskania największej objętości produktów gazowych należy stosować jako substancję palną związki organiczne zawierające wiele wodoru; ilość wprowadzonego utleniacza należy tak dobrać, aby substancja palna spaliła się jedynie do H_2 i CO lub, jeśli tego wymagają względy termochemiczne, do H_2O i CO. Spo-

śród paliw stałych największą ilość wodoru zawierają naftalen, stearyna, metaldehyd i inne.

Tablica 17

Objętość właściwa gazów przy ciśnieniu normalnym

Gaz	Objętość 1 g gazu w warunkach normalnych cm^3
H_2	11200
H_2O	1247
CO	850
CO_2	509
N_2	800
SO_2	330

Objętość właściwa gazowych produktów reakcji może być oznaczona dwoma sposobami:

1. Na drodze doświadczalnej — przez spalenie masy pirotechnicznej w bombie kalorymetrycznej, przy czym produkty gazowe należy przeprowadzić z bomby do gazometru o specjalnej budowie*. Można również zmierzyć za pomocą manometru rtęciowego ciśnienie gazów bezpośrednio w bombie kalorymetrycznej i znając tę wielkość obliczyć objętość gazów. Przy oznaczaniu objętości właściwej należy uwzględnić, że produkty reakcji po ostygnięciu, będą miały nieco inny skład niż w momencie reakcji. Ta okoliczność w pewnych przypadkach zmienia wyniki oznaczenia. I tak na przykład przy studzeniu produktów palenia mogą przebiegać reakcje tworzenia się węglanów z dwutlenku węgla i tlenków metali, co prowadzi do zmniejszenia objętości produktów gazowych. Do znalezionej doświadczalnie wartości objętości właściwej nie wchodzi w tym przypadku objętość zajmowana przez parę wodną.

2. Przy pomocy obliczenia — biorąc za podstawę równanie reakcji palenia masy pirotechnicznej. Równanie reakcji może być ułożone dwojako:

a) w przybliżeniu — na podstawie materiału doświadczalnego z przebiegu reakcji palenia innych mas o podobnym składzie;

b) na podstawie wyników analizy chemicznej gazowych i stałych produktów palenia i na podstawie oznaczenia ilości utworzonej wody.

Objętość właściwą znajduje się według wzoru:

$$v_0 = \frac{22{,}4n \cdot 1000}{m},$$

* Opis gazometru patrz K. Snitko [2].

gdzie n — ilość gramocząsteczek produktów gazowych wydzielających się podczas reakcji palenia;

m — ciężar masy reagującej w g.

Przykład 1. Obliczyć v_0 masy oświetlającej o składzie: 75% azotu barowego, 21% magnezu, 4% iditolu.

Reakcję palenia tej masy można w przybliżeniu wyrazić równaniem: $55{,}8Ba(NO_3)_2 + 169Mg + C_{48}H_{12}O_7 = 55{,}8BaO + 55{,}8N_2 + 169MgO + 48CO_2 + 21H_2O$, skąd:

$$v_0 = \frac{22{,}4\,(55{,}8 + 48 + 21)\cdot 1000}{55{,}8\cdot 261 + 169\cdot 24{,}3 + 730} = 144 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

W tablicy 18 podano wartości v_o, obliczone dla różnych mas; składy mas wzięto z tablicy 15.

Tablica 18

Objętość właściwa produktów gazowych reakcji palenia niektórych mas pirotechnicznych

Nr	Rodzaj masy	Skład masy %	Produkty gazowe reakcji	Objętość właściwa v_0 cm³/g	Ilość gazów % (od ciężaru masy)
1.	Masa fotoblyskowa	$Ba(NO_3)_2$ — 68, Mg — 32	N_2	58	7
2.	Masa fotoblyskowa	$Ba(NO_3)_2$ — 74, Al — 26	N_2	61	8
3.	Termit żelazowo-glinowy	Fe_2O_3 — 75, Al — 25	—	0	0
4.	Masa oświetlająca	$Ba(NO_3)_2$ — 75, Mg — 21, iditol — 4	N_2, CO_2, H_2O	144	21
5.	Masa ognia zielonego	$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ — 88, iditol — 12	CO_2, H_2O	330	43
6.	Masa ognia czerwonego	$KClO_3$ — 57, $SrCO_3$ — 25, szelak — 18	CO H_2O	375	40
7.	Masa dymu czerwonego	$KClO_3$ — 35, laktoza — — 25, rodamina — 40	CO H_2O	365	39
8.	Proch czarny	KNO_3 — 75, C — 15, S — 10	CO, CO_2 H_2O, N_2	280	—

Można ustalić pewien związek pomiędzy rodzajem masy a objętością właściwą produktów gazowych reakcji palenia (patrz tablica 19).

Dane liczbowe umieszczone w tablicy 19 należy traktować jako orientacyjne w braku materiału doświadczalnego.

Tablica 19

Związek pomiędzy rodzajem masy i wartością v_0

Rodzaj masy	v_0, cm³/g
Masy fotobłyskowe	50 — 100
Masy oświetlające i smugowe	100 — 300
Masy ogni sygnalizacyjnych	300 — 450
Masy dymne (nie zawierające związków chloroorganicznych)	300 — 500
Masy zapalające (zawierające utleniacze)	0 — 300

Dodać należy, że objętość właściwa produktów gazowych wszystkich stosowanych obecnie mas pirotechnicznych jest znacznie mniejsza niż podstawowych materiałów wybuchowych; i tak dla heksogenu v_0 wynosi 908 cm³/g, dla tetrylu 750 cm³/g i dla trotylu 688 cm³/g.

Bibliografia

1. N. F. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo plamieni*, Oborongiz, Moskwa, 1939.
2. K. K. Snitko: *Teorii wzrywczatych wieszczestw*, Izd. Artill. akademii im. F. E. Dzierżynskowo, czast' II, Leningrad, 1936.

Rozdział VIII

TEMPERATURA REAKCJI PALENIA MAS PIROTECHNICZNYCH

Oznaczenie temperatury reakcji palenia mas pirotechnicznych ma wielkie znaczenie dla pirotechników, gdyż daje nowe kryterium oceny istniejących mas i ułatwia tworzenie doskonalszych recept.

Temperaturę reakcji palenia mas pirotechnicznych można oznaczyć dwoma sposobami:

1. Przez obliczenie, stosując znany ogólnie wzór, gdzie temperatura podana jest jako iloraz ciepła reakcji przez sumaryczną pojemność cieplną produktów reakcji*.
2. Przez bezpośredni pomiar (za pomocą termometrów, termoelementów i pirometrów optycznych).

§ 1. OBLICZANIE TEMPERATURY REAKCJI PALENIA MAS PIROTECHNICZNYCH

Obliczenie temperatur reakcji palenia mas pirotechnicznych jest utrudnione wskutek braku dokładnych danych liczbowych o cieple właściwym wielu związków w wysokich temperaturach (zwłaszcza w temperaturach ponad 2000°C); ponadto dla wielu związków nie zostało dotąd ustalone lub zostało ustalone nie dość dokładnie utajone ciepło topnienia i wrzenia.

Obliczone wartości temperatur reakcji palenia są jedynie górnymi (praktycznie nieosiągalnymi) granicami, gdy w rzeczywistości temperatura palenia powinna być znacznie niższa wskutek strat ciepła przy przejściu tegoż do otaczającego środowiska (wskutek przewodności, konwekcji i promieniowania) i również wskutek strat ciepła na dysocjację termiczną produktów palenia.

Uwzględniając, że palenie mas odbywa się zwykle na przestrzeni otwartej, gdzie istnieje możliwość rozszerzania się produktów reakcji, jak również to, że proces palenia (w odróżnieniu od wy-

* We wzorze tym nie uwzględniono strat ciepła, a w szczególności strat na promieniowanie, które dla płomieni pirotechnicznych jest szczególnie wielkie.

buchu) przebiega ze stosunkowo małą prędkością, należy uznać za najbardziej celowe posługiwanie się przy obliczeniach wartościami ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu.

Cząsteczkowe ciepła właściwe gazów w stałej objętości i przy stałym ciśnieniu są związane równaniem:

$$c_p = c_v + R, \tag{1}$$

gdzie R — stała gazowa równa 1,987 cal/mol · °C.

Zgodnie z kinetyczną teorią gazów, energia mola gazu jest równa

$$E = \frac{iRT}{2}, \tag{2}$$

gdzie i — liczba stopni swobody ruchu cząsteczek.

Dla gazów jednoatomowych liczba ta wynosi 3, dla dwuatomowych — 5, dla wieloatomowych — 6.

Ciepło właściwe gazu c_v można obliczyć ze wzoru:

$$c_v = \frac{iR}{2}. \tag{3}$$

Oto obliczone wartości c_v w cal/mol · °C:

dla gazów jednoatomowych	2,97
dla gazów dwuatomowych	4,95
dla gazów wieloatomowych	5,94

Cząsteczkowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu c_p można obliczyć ze wzoru (1).

Oto wartości c_p w cal/mol · °C:

dla gazów jednoatomowych	4,95
dla gazów dwuatomowych	6,93
dla gazów wieloatomowych	7,92

Dane doświadczalne nie zawsze potwierdzają obliczone teoretycznie wartości dla gazów dwuatomowych i szczególnie dla gazów wieloatomowych. W tablicy 20 podano uzyskane doświadczalnie wartości cząsteczkowego ciepła właściwego c_p.

Tablica 20

Średnie wartości cząsteczkowego ciepła właściwego gazów

Granice temperatur w °C	N_2, O_2, CO	H_2	H_2O	CO_2
0—100	7,0	6,9	8,0	9,1
0—500	7,1	7,0	8,3	10,3
0—1000	7,3	7,1	8,8	11,3
0—1500	7,5	7,4	9,5	11,9
0—2000	7,7	7,6	10,3	12,3
0—2500	7,8	7,7	11,4	12,5
0—3000	8,0	7,8	12,8	12,7

Dla pierwiastków znajdujących się w stanie stałym w wysokich temperaturach (1000°C i więcej), zgodnie z regułą Dulonga i Petite'a, można przyjąć, że ich ciepło atomowe jest stałe i wynosi w przybliżeniu 6,4 cal/°C.

Dla związków znajdujących się w stanie stałym w wysokich temperaturach jest w pewnej mierze słuszna reguła doświadczalna Koppa mówiąca, że ciepło właściwe związku stałego równa się sumie ciepła właściwego pierwiastków.

W tablicy 21 podano otrzymane doświadczalnie wartości ciepła właściwego dla niektórych substancji mających znaczenie w pirotechnice.

Tablica 21

Średnie cząsteczkowe ciepła właściwe substancji stałych

Substancja	Temperatura °C	c_p	Substancja	Temperatura °C	c_p
Fe	0—1000	6,2	NaCl	600	13,8
Fe	20—1500	9,6	Al_2O_3	30— 300	23,0
Cu	20— 100	5,9	Al_2O_3	30 1100	27,7
Cu	20—1500	9,4	Al_2O_3	30— 1500	28,1
NaCl	20— 785	13,6	Al_2O_3	20 —2030	28,5
MgO	20—1735	12,1	Al_2O_3	570— 600	29,4
MgO	20—2370	14,0	Al_2O_3	965— 973	33,2
MgO	20 —2780	14,3	$BaCl_2$	100	19,6
KCl	400	13,3	$BaCO_3$	1000	31,8

Również dla ciał stałych, podobnie jak dla gazów, należy odróżnić c_p i c_v, jednak w tym przypadku różnica między nimi jest niewielka* i praktycznie można ją pominąć.

Odnośnie do ciepła właściwego ciał ciekłych w wysokich temperaturach (powyżej 1000°C) trudno wykazać jest jakąś regularność. Jednakże należy zaznaczyć, że ciepło właściwe ciał ciekłych jest zwykle większe niż ciepło właściwe ciał stałych.

W razie braku danych doświadczalnych, w obliczeniach przyjmujemy ciepło właściwe cieczy równe ciepłu właściwemu ciał stałych, z góry zakładając, że popełniamy w ten sposób błąd**.

---

* I. Kabłukow: *Tiermochimja*, ONTI, 1934, str. 67.

** B. Anwajer przyjmuje, że ciepło właściwe wysokotopliwych substancji znajdujących się w stanie ciekłym wynosi 1,3 c_p ciała stałego.

Ciepło utajone topnienia i wrzenia

Richards i Compton podają, że dla większości substancji prostych słuszna jest zależność.

$$\frac{Q_s}{T_s} = 0{,}002 \div 0{,}003, \tag{4}$$

gdzie Q_s — ciepło topnienia w kcal/gramoatom,
T_s — temperatura topnienia w °K.

W tablicy 22 podano wartości T_s i Q_s dla niektórych pierwiastków.

Tablica 22

Wartości T_s i Q_s dla pierwiastków

Substancja prosta	T_s	Q_s	$\frac{Q_s}{S_s}$
Chrom	1823	1,7	0,0009
Żelazo	1803	3,8	0,0021
Mangan	1483	2,0	0,0014
Glin	930	2,5	0,0027
Magnez	920	1,4	0,0015
Ołów	600	1,3	0,0022
Siarka (jednoskośna)	388	0,3	0,0008
Fosfor (żółty)	317	0,16	0,0005

Jak widać z danych tablicy 22, zależność (4) waha się jednakże w dość dużych granicach.

Według autora utajone ciepło topnienia wielu związków nieorganicznych można wyrazić wzorem empirycznym

$$\frac{Q_s}{T_s} = 0{,}002\, n, \tag{5}$$

gdzie n — liczba atomów w cząsteczce związku.

Słuszność podanego wzoru można ocenić porównując wartości przytoczone w tablicy 23 z wartościami otrzymanymi przez podstawienie odpowiednich danych do tego wzoru.

Wartość ciepła utajonego parowania nie jest stała, lecz zależy od temperatury, w której zachodzi parowanie.

I tak, ciepło parowania 1 mola wody wynosi:

w 0°C 10,8 kcal
w 50°C 10,2 kcal
w 100°C 9,7 kcal.

Z reguły ciepło parowania substancji zmniejsza się ze wzrostem temperatury, w której zachodzi parowanie.

Tablica 23

Wartości T_s i Q_s dla związków chemicznych

Związek	T_s	Q_s	$\frac{Q_s}{n \cdot T_s}$
NaCl	1073	7,2	0,0034
KCl	1041	6,3	0,0030
$MgCl_2$	991	9,8	0,0033
$BaCl_2$	1173	5,8	0,0017
$PbCl_2$	758	5,8	0,0025
AgCl	724	4,4	0,0022
NaF	1265	7,8	0,0031
Na_3AlF_6	1273	16,6	0,0013
KNO_3	509	4,8	0,0016
$LiNO_3$	523	6,1	0,0023
$SrCl_2$	1145	4,0	0,0012
H_2O	273	1,4	0,0018
Sb_2S_3	813	6,0	0.0015
Al_2O_3	2323	8 ± 2*	0,0007

* Wartenberg i Wener: *Temperatura reakcji termitu żelazowego, Z. Elektrochem.* 42, 293, 1936.

Znaczną wartość ciepła parowania osiągają te ciecze, których wrzenie odbywa się w wysokich temperaturach. Zależność pomiędzy cząsteczkowym ciepłem parowania (Q_k) w kcal i temperaturą wrzenia cieczy w °K pod ciśn. 760 mm Hg (T_k) wyraża wzór, nazywany regułą Troutona

$$\frac{Q_k}{T_k} = 0{,}02. \qquad (6)$$

Wartości Q_k i T_k dla kilku pierwiastków podano w tablicy 24.

Tablica 24

Wartości Q_k i T_k dla niektórych pierwiastków

Pierwiastek	T_k w °K	Q_k kcal/mol	$\frac{Q_k}{T_k}$
Siarka	589	11	0,019
Cynk	1191	31	0,026
Magnez	1393	33	0,023
Ołów	1443	36	0,025
Miedź	2633	(70)	(0,027)

Dla wielu (zwłaszcza wysokowrzących) związków nieorganicznych utajone ciepło parowania można według autora wyrazić dokładniej wzorem

$$\frac{Q_k}{T_k} = 0{,}011 \cdot n, \tag{7}$$

gdzie n — liczba atomów w związku.

Podstawę dla tego sformułowania stanowiły dane o wartości ciepła utajonego parowania szeregu związków nieorganicznych (tablica 25).

Tablica 25

Wartości T_k i Q_k związków nieorganicznych

Związek chemiczny	T_k	Q_k	$\frac{Q_k}{n \cdot T_k}$	Stała Trautona
NaCl	1712	44	0,013	0,026
KCl	1690	40	0,012	0,024
$BaCl_2$	1833	60	0,011	0,023
$ZnCl_2$	1003	33	0,011	0,033
$MgCl_2$	991	35	0,012	0,036
$AlCl_3$	456	26	0,014	0,056
HCl	134	4,7	0,017	0,034
MgF_2	2512	65—67	0,009	0,027
BaF_2	2410	60—63	0,009	0,027
NaF	1968	56	0,014	0,028
AlF_3*	1564	82	0,013	0,052
KJ	1603	37	0,012	0,024
Al_2O_3	3253	116	0,007	0,035
H_2O	373	9,7	0,009	0,027
NH_4Cl*	600	39	0,011	0,066

* Podane wartości oznaczają utajone ciepła sublimacji tych związków.

Z powyższych danych widać, że ciepło parowania związków jest znacznie większe od ciepła ich topnienia.

Absolutna wartość utajonego ciepła parowania i topnienia wysokotopliwych i wysokowrzących związków nieorganicznych jest tak znaczna, że przy obliczaniu temperatury reakcji palenia mas pirotechnicznych należy ją bezwarunkowo uwzględnić.

Maksymalną temperaturę reakcji palenia oblicza się według wzoru:

$$t = \frac{Q - \Sigma(Q_s + Q_k)}{\Sigma c_p}, \tag{8}$$

gdzie Q — ilość ciepła wydzielona podczas reakcji palenia,

Σc_p — suma ciepła właściwego produktów reakcji,

$\Sigma(Q_s + Q_k)$ — suma utajonego ciepła topnienia i parowania produktów reakcji,

t — szukana temperatura reakcji w°C.

Niżej podajemy kilka przykładów obliczenia temperatury reakcji palenia.

Przykład 1. Obliczyć temperaturę reakcji palenia masy składającej się z 66% nadchloranu potasowego i 34% glinu.

Reakcja palenia tej masy może być wyrażona równaniem:

$$3\ KClO_4 + 8\ Al = 3\ KCl + 4\ Al_2O_3 + Q.$$

Ciepło tworzenia się gramocząsteczki Al_2O_3 wynosi 393 kcal; odpowiednio dla KCl 106 kcal, dla $KClO_4$ 113 kcal.

Ilość ciepła wydzielona w reakcji wynosi:

$$Q = (393 \cdot 4 + 106 \cdot 3) - 113 \cdot 3 = 1551 \text{ kcal.}$$

W tablicach 23 i 25 znajdujemy wartości utajonego ciepła topnienia oraz parowania Al_2O_3 i KCl, a w tablicach 2 i 7 — temperatury topnienia i wrzenia.

$Q_s(Al_2O_3) = 8$ kcal przy $t_s = 2050$°C;

$Q_s(KCl) = 6{,}3$ kcal przy $t_s = 768$°C;

$Q_k(Al_2O_3) = 116$ kcal przy $t_k = 2980$°C;

$Q_k(KCl) = 40$ kcal przy $t_k = 1415$°C.

Przechodzimy do obliczeń:

$$\Sigma(Q_s + Q_k) = 4(116 + 8) + 3(40 + 6{,}3) = 635 \text{ kcal.}$$

Zakładamy przy tym, że temperatura reakcji palenia jest wyższa od temperatury wrzenia końcowych produktów reakcji i dlatego w rachunku uwzględniamy nie tylko Q_s, ale i Q_k dla KCl i Al_2O_3.

$$Q - \Sigma(Q_s + Q_k) = 1551 - 635 = 916 \text{ kcal.}$$

Ciepło właściwe KCl i Al_2O_3 dla wysokich temperatur nie jest znane i to powoduje niedokładności w obliczeniach. W tablicy 21 znajdujemy dla KCl w temperaturze 400°C

$$c_p = 13{,}3 \text{ kcal/mol·°C.}$$

Biorąc pod uwagę wzrost c_p ze wzrostem temperatury można założyć dla całego zakresu temperatur od 0 do t°C.

$$c_p\ (KCl) = 15 \text{ kcal/mol·°C.}$$

Dla Al_2O_3 w granicach temperatur 20—2030°C znajdujemy

$c_p = 28{,}5$ kcal/mol·°C, a w zakresie temperatur 965 — 973°C

$$c_p = 33{,}2 \text{ kcal/mol·°C.}$$

Dla całego zakresu temperatur od 0 do t°C można przyjąć dla Al_2O_3

$$c_p = 35 \text{ kcal/mol·°C.}$$

$$\Sigma c_p = 35 \cdot 4 + 15 \cdot 3 = 185 \text{ kcal,}$$

skąd $$t = \frac{916 \cdot 1000}{185} = 4950\text{°C.}$$

Otrzymana wartość jest bardzo niedokładna i zbyt wysoka, jednak rząd uzyskanej wartości pozwala sądzić, że właściwa temperatura reakcji palenia tej masy leży powyżej temperatury wrzenia tlenku glinu, a więc powyżej temp. 2980°C.

Przykład 2. Obliczyć temperaturę palenia masy o następującym składzie: Fe_2O_3 — 75%, Al — 25%.

Reakcję palenia termitu wyraża się równaniem:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe + Q,$$

gdzie $Q = 393 - 198 = 195$ kcal.

Znajdujemy ciepła utajone:

$Q_s(Fe) = 3{,}8$ kcal	przy $t_s = 1530°C$;
$Q_s(Al_2O_3) = 8$ kcal	przy $t_s = 2050°C$;
$Q_k(Al_2O_3) = 116$ kcal	przy $t_k = 2980°C$;
$Q_k(Fe) = 0{,}02(2740 + 273) = 60{,}3$ kcal	przy $t_k = 2740°C$.

Na sumę ΣQ_k otrzymujemy wartość

$$\Sigma Q_k = 116 + 60 \cdot 2 = 236 \text{ kcal}.$$

Suma utajonego ciepła parowania jest większa od Q; stąd można wnosić, że temperatura palenia termitu powinna być niższa od temperatury najbardziej wysokowrzącej substancji, to jest Al_2O_3.

Mając to na uwadze, usuwamy $Q_k(Al_2O_3)$ z rachunku i znajdujemy

$$\Sigma(Q_s + Q_k) = 2(3{,}8 + 60{,}3) + 8 = 136 \text{ kcal};$$
$$Q - \Sigma(Q_s + Q_k) = 195 - 136 = 59 \text{ kcal}.$$

c_p przyjmujemy dla $Al_2O_3 = 31$ cal, dla żelaza $= 11$ cal (patrz tablica 21).

$$\Sigma c_p = 11 \cdot 2 + 31 = 53 \text{ cal};$$

$$t = \frac{59000}{53} = 1113°C.$$

Znalezionej wartości nie należy uważać za właściwą, gdyż w obliczeniu istnieje sprzeczność polegająca na tym, że przy obliczeniu wzięto pod uwagę utajone ciepło wrzenia żelaza, a jednocześnie obliczona temperatura reakcji leży poniżej temperatury wrzenia żelaza.

Wynik obliczenia wskazuje jedynie na to, że temperatura reakcji leży poniżej temperatury wrzenia żelaza, to jest poniżej 2740°C.

Usuńmy z obliczenia $Q_k(Fe)$, wtedy znajdziemy

$$\Sigma Q_s = 2 \cdot 3{,}8 + 8 = 15{,}6;$$
$$Q - \Sigma Q_s = 195 - 15{,}6 = 179{,}4;$$
$$t = \frac{179400}{53} = 3386°C.$$

Również drugiego obliczenia nie można uważać za właściwe, gdyż znaleziona wartość leży powyżej temperatur wrzenia produktów reakcji, a utajone ciepło parowania nie zostało wzięte pod uwagę. Na podstawie ostatniego obliczenia można jedynie być pewnym, że temperatura reakcji palenia termitu leży powyżej temperatury topnienia Al_2O_3, to jest powyżej 2050°C.

Sumując wnioski z obu obliczeń można stwierdzić, że temperatura reakcji palenia termitu żelazowo-glinowego leży w granicach 2050—2740°C, to jest powyżej temperatury topnienia Al_2O_3 i poniżej temperatury wrzenia żelaza.

Otrzymane dane są zgodne z wielkościami, które uzyskał Wartenberg drogą doświadczalną za pomocą pirometru optycznego.

Przykład 3. Obliczyć temperaturę palenia masy dymnej o składzie: CCl_4 — 39%, Zn — 34%, $NaClO_3$ — 15%, NH_4Cl — 9%, SiO_2 (ziemia okrzemkowa) — 3%.

Układamy równanie reakcji:

$$0{,}257\ CCl_4 + 0{,}514\ Zn + 0{,}137\ NaClO_3 + 0{,}164\ NH_4Cl + 0{,}055\ SiO_2 = 0{,}514\ ZnCl_2 + 0{,}137\ NaCl + 0{,}164\ NH_4Cl + 0{,}055\ SiO_2 + 0{,}103\ CO + 0{,}154\ CO_2.$$

Ziemia okrzemkowa jest pochłaniaczem ciekłego CCl_4 i nie bierze udziału w reakcji palenia. $Q = 47{,}2$ kcal (ciepło tworzenia znajdujemy z tablic 1 i 14).

Dla $ZnCl_2$: $t_s = 365°C$, $t_k = 732°C$

Dla NaCl: $t_s = 800°C$, $t_k = 1440°C$.

Dla SiO_2: $t_s = 1470°C$, a temperatura sublimacji NH_4Cl wynosi 335°C.

Temperatura reakcji palenia mas dymnych rzadko podnosi się ponad 1000°C, dlatego w dalszych badaniach nie bierzemy pod uwagę ciepła parowania NaCl i ciepła topnienia SiO_2.

Oznaczamy pomocnicze wielkości:

$Q_s(ZnCl_2) = 3{,}8$ kcal — według wzoru (5);

$Q_s(NaCl) = 7{,}2$ kcal;

$Q_k(ZnCl_2) = 33$ kcal.

Ciepło sublimacji NH_4Cl jest równe 39 kcal, stąd:

$$\Sigma(Q_s + Q_k) = 0{,}514\ (3{,}8 + 33) + 0{,}137 \cdot 7{,}2 + 0{,}164 \cdot 39 = 26{,}5\ \text{kcal}.$$

$$Q - \Sigma(Q_s + Q_k) = 20{,}7\ \text{kcal}.$$

Obliczamy ciepła właściwe dla:

$ZnCl_2$	$0{,}514 \cdot 20$	$= 10{,}28$
NaCl	$0{,}137 \cdot 13{,}6$	$= 1{,}87$
NH_4Cl	$0{,}164 \cdot 36$	$= 5{,}90$
SiO_2	$0{,}055 \cdot 18$	$= 0{,}99$
CO	$0{,}103 \cdot 7{,}3$	$= 0{,}75$
CO_2	$0{,}154 \cdot 11{,}3$	$= 1{,}64$

$$\Sigma c_p = 21{,}43$$

$$t = \frac{20700}{21{,}43} = 965°C.$$

Wyniki analogicznych obliczeń temperatur reakcji palenia niektórych mas pirotechnicznych podano w tablicy 26.

Należy powtórnie podkreślić, że danych z tablicy 26 nie należy traktować jako dokładnych; wartości temperatur palenia uzyskane doświadczalnie przedstawiają jedynie rząd wielkości (błędy mogą dochodzić do $\pm 10\%$).

Dane te mogą służyć jedynie do porównywania mas, których składy różnią się wyraźnie między sobą.

Tablica 26

Obliczona temperatura palenia mas*

Nr	Rodzaj masy	Skład masy %	Temperatura palenia °C
5.	zapalająca	$KClO_4$ — 66, Al — 34	>3000
3.	fotoblyskowa	$KClO_3$ — 63, Mg — 37	2820
4.	fotoblyskowa	$Ba(NO_3)_2$ — 68, Mg — 32	~2800
7.	zapalająca	Fe_2O_3 — 75, Al — 25	2400
8.	oświetlająca	$Ba(NO_3)_2$ — 75, Mg — 21, Iditol — 4	~2500
10.	smugowa	$Sr(NO_3)_2$ — 69, Mg — 25, żywiczan wapnia — 6	~2500
12.	sygnalizacyjna	$KClO_3$ — 57, $SrCO_3$ — 25, szelak — 18	1400
—	dymna	CCl_4 — 39, Zn — 34, $NaClO_3$ — 15, NH_4Cl — 9, SiO_2 — 3	965
16.	—	$K_2Cr_2O_7$ — 72, Fe — 28	880
17.	proch czarny	KNO_3 — 75, węgiel drzewny — 15, S — 10	2380**

* Numery kolejne mas podano według tablicy 15.
** Temperatura wybuchu według N. Sokołowa: *Kurs tieorii wzrywczatych wieszczestw*, ONTI 1937.

§ 2. DOŚWIADCZALNE OZNACZANIE TEMPERATURY PALENIA

Temperaturę palenia niektórych mas dymnych można oznaczyć z niewielkim stosunkowo błędem za pomocą zwykłego termometru rtęciowego.

W tych wypadkach, gdy temperatura palenia leży w granicach 360—600°C, można posługiwać się termometrem kwarcowym, w którym rtęć znajduje się pod ciśnieniem. Warunkiem uzyskania danych bliskich rzeczywistości jest powolne palenie mas. Palenie powinno być tak przeprowadzone, aby kulka termometru zdążyła się dostatecznie ogrzać.

Temperatury do 800—900°C można mierzyć za pomocą termopary żelazo-konstantan; termopara chromel-alumel może służyć do mierzenia temperatur dochodzących do 1300°C. Przy pomiarach wyższych temperatur — do 1600°C można posługiwać się termoparą platyna-stop platyny z 10—15% rodu (temperatura topnienia platyny 1771°C). Temperatury 1600—2000°C można mierzyć termoparą, której jeden z drutów składa się z irydu (temperatura topnienia 2350°C), a drugi ze stopu irydu z rutenem (temperatura topnienia rutenu 1950°C). Ta ostatnia termopara może być jedynie rzadko używana, gdyż zużywa się bardzo szybko i wskutek parowania metali zmienia swoje wskazania.

Przy pomiarach temperatur reakcji palenia mas pirotechnicznych za pomocą termopar należy szczególną uwagę zwrócić na bezwładność cieplną termopar i starać się ją zmniejszyć. Ponieważ proces palenia mas trwa niejednokrotnie zaledwie kilka sekund, przeto w tych warunkach uzyskanie danych zbliżonych do rzeczywistych jest możliwe tylko wtedy, gdy druty termopary nie będą osłaniane i nie będą grubsze niż 0,05—0,1 mm; bezwładność przyrządu rejestrującego — woltomierza powinna być również jak najmniejsza.

Zależność wyników pomiaru od bezwładności cieplnej termopary da się zilustrować za pomocą następującego przykładu.

Autor mierzył termoparą żelazo-konstantan temperatury reakcji palenia mas dymnych o składzie:

Chloran potasowy	29%
Laktoza	21%
Barwnik organiczny — rodamina B	50%.

W zależności od średnicy drutu termopary (bez osłony) otrzymano następujące wyniki pomiarów:

Średnica drutu termopary, w mm	0,5	0,2	0,1
Uzyskane maksymalne wartości temperatury palenia, w °C	338	697	837

Z przytoczonych danych można wysunąć wniosek, że temperatura reakcji palenia tej masy przewyższa 837°C. Zmniejszając dalej średnicę drutów termopary można uzyskać wyniki zbliżone do rzeczywistych.

Mierząc temperatury reakcji dwóch innych mas dymnych za pomocą termopary żelazo-konstantan o średnicy drutów 0,1 mm uzyskano dane przytoczone w tablicy 27.

Na podstawie obliczeń dla temperatur palenia tych mas otrzymano wartości 1262 i 1070°C.

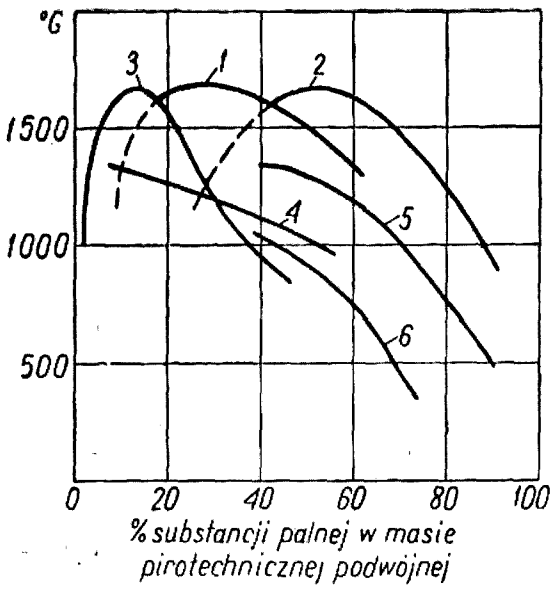
Hill i Sutton mierzyli za pomocą termopary Pt/Pt-Rh temperatury palenia różnych mieszanin podwójnych. Wyniki tych pomiarów zestawiono na wykresie (rys. 3).

Tablica 27

Temperatury reakcji palenia mas dymnych

Skład masy %	Temperatura palenia °C
Chloran potasowy — 32, laktoza — 23, czerwień paranitroanilinowa — 45	1080
Chloran potasowy — 35, laktoza — 25, nitroanilina — 40	1000

Temperaturę płomienia mas pirotechnicznych przewyższającą 2000°C mierzy się za pomocą pirometrów optycznych. Podstawą tej metody pomiarów jest założenie, że promieniowanie wysyłane przez płomienie odbywa się, choćby w przybliżeniu, tak samo jak promieniowanie ciała doskonale czarnego.



Rys. 3. Maksymalne temperatury uzyskane w wyniku palenia się mieszanin podwójnych (temperatury mierzone termoparą Pt/Pt-Rh). Skład badanych mieszanin: 1—BaO_2, Mo; 2 — $KMnO_4$, Mo; 3 — BaO_2, S; 4 — BaO_2, Fe; 5 — $KMnO_4$, Fe; 6 — $K_2Cr_2O_7$, Fe

Emisja świetlna w tych warunkach powinna podlegać:

1) Prawu Stefana-Boltzmana

$$E = c \cdot T^4,$$

gdzie E — całkowita energia promieniowania, c — współczynnik proporcjonalności; T — temperatura bezwzględna;

2) prawu Wiena

$$\lambda_{max} \cdot T = 2884,$$

gdzie λ_{max} — długość w mikronach tej fali, na którą wypada maksimum energii świetlnej;

3) prawu Plancka

$$E_\lambda = c_1 \cdot \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1},$$

gdzie c_1 i c_2 — stałe, e — podstawa logarytmów naturalnych, λ — długość fali, E_λ — intensywność promieniowania energii świetlnej o długości fali λ.

W rzeczywistości promieniowanie wysyłane przez płomienie mas pirotechnicznych różni się od promieniowania ciała doskonale czarnego (promieniowanie ciała doskonale czarnego daje widmo ciągłe).

W płomieniu wiele substancji znajduje się w stanie gazowym, dając widmo nieciągłe (prążkowe). Obecność w płomieniu rozpa-

lonych cząstek stałych lub ciekłych sprawia, że tworzy się również i widmo ciągłe. Płomień mas pirotechnicznych w większości wypadków daje widmo ciągłe z nałożonym nań nieciągłym widmem fazy gazowej. Intensywność obu widm zależy od wielu czynników; przede wszystkim od temperatury płomienia oraz od ilości znajdującej się w płomieniu fazy stałej i gazowej cząstek masy pirotechnicznej.

Z wyżej opisanych rozważań wynika, że za pomocą pirometru optycznego* w większości wypadków można otrzymać jedynie przybliżoną ocenę rzeczywistej temperatury płomienia (dla ogni białych dokładność wynosi od ± 50 do $\pm 100^{\circ}$C).

Do pomiarów temperatur płomieni barwnych pirometry optyczne są nieodpowiednie. Znacznie bardziej dokładne są pomiary temperatur rozpalonych żużli stałych i ciekłych, tworzących się podczas palenia mas pirotechnicznych.

Przy zastosowaniu metody optycznej Wartenberg** dokonał pomiaru temperatury „topiącego się" termitu żelazowo-glinowego i otrzymał wartość 2400 $\pm 50^{\circ}$C.

Eggert, Eder i Gibbeck*** mierzyli intensywność promieniowania magnezu w różnych częściach widma i na tej podstawie obliczyli „temperaturę świetlną"**** płomienia.

Arditti***** mierząc pirometrem optycznym temperaturę płomienia mas zapalczanych, zawierających około 40% chloranu potasowego, otrzymał wartość temperatury 1400—1500°C.

Na koniec dodać należy, że w różnych strefach płomienia pirotechnicznego panują różne temperatury i zwykle przez pojęcie temperatury płomienia rozumiemy najwyższą temperaturę.

---

* Opisy różnych typów konstrukcji pirometrów optycznych — patrz bibliografia [1], [2] i [7].

** W a r t e n b e r g i W e n e r: *Temperatura reakcji termitu żelaznego, Z. Elektrochem,* **42,** 293, 1936.

*** *Z. Wiss. Phot.*, 1928—1930.

**** „Świetlną temperaturą" ciała nazywa się tę temperaturę, w której stosunek intensywności promieniowania ciała doskonale czarnego dla dwu różnych długości fal λ_1 i λ_2 równa się stosunkowi intensywności promieniowania danego ciała fizycznego przy tych samych długościach fal. Doświadczalne oznaczenie temperatury świetlnej ciała sprowadza się do określenia stosunku intensywności promieniowania dla dwóch różnych długości fal: $k = \frac{E_{\lambda_1}}{E_{\lambda_2}}$ oraz do odnalezienia (w tablicy) temperatury, w której ciało doskonale czarne posiada tę samą wartość stosunku k.

***** A r d i t t i: *Pomiar temperatur palenia mas zapalczanych. Compt. Rend.* **226,** Nr 15, 1179—80, 1948.

§ 3. ZWIĄZEK POMIĘDZY RODZAJEM MASY A MAKSYMALNĄ TEMPERATURĄ W STREFIE PŁOMIENIA

Na podstawie znanego dotąd materiału doświadczalnego można wywnioskować, że istnieje ścisła łączność pomiędzy rodzajem masy a maksymalną temperaturą strefy płomienia (tablica 28).

Tablica 28

Rodzaj masy i maksymalna temperatura płomienia

Nr	Rodzaj masy	Maksymalna temperatura płomienia °C
1.	Fotobłyskowe	2500 — 3500
2.	Oświetlające i smugowe	2000 — 2500
3.	Ogni sygnalizacyjnych	1200 — 2000
4.	Dymne	400 — 1200
5.	Zapalające (z utleniaczem)	2000 — 3500

Bibliografia

1. I. I. Kirienkow: *Izmierienje tiempieratur plamien — dwie statii w Trudach WNII mietrologii im. D. I. Miendielejewa,* wypuski 5 (65), Leningrad 1948 i 9 (69), Leningrad 1950.
2. N. W. Diegtiariew: *Kontrolno-izmieritielnyje pribory dla otopitielno-wientiljacjonnych ustanowok,* Strojizdat, Moskwa — Leningrad 1949.
3. N. F. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo plamieni,* Oborongiz, Moskwa 1939.
4. I. A. Kabłukow: *Tiermochimja, ONTI,* Moskwa 1934.
5. K. K. Snitko: *Tieorija wzrywczatych wieszczestw,* cz. II, Izd. Artiller. Akademii im. F. E. Dzierżinskowo, Leningrad 1936.
6. N. S. Kurnakow: *O wyczislenii tiempieratur gorienja, statia w Gornom żurnale,* 1892, tom IV, Nr 11, str. 291—317.
7. *Temperature, its Measurement,* New-York, 1941.
8. A. Hill, L. Sutton: *Badania wolno przebiegających reakcji substancji stałych, Research* 3, Nr 12, 569—576, 1950.
9. J. Cuelleron, H. Scartazzini: *Compt, Rend.* 228, Nr 6, 439, 1949.
10. Wartenberg i Wener: *Temperatura reakcji termitu żelazowego,* Z. Elektrochem, 42, 293, 1936.
11. G. Kulbusz: *Elektriczeskije piromietry,* Goseniergoizdat, Moskwa 1932.

Rozdział IX

WRAŻLIWOŚĆ MAS PIROTECHNICZNYCH NA BODŹCE CIEPLNE I MECHANICZNE

Przez określenie i m p u l s p o c z ą t k o w y rozumiemy tę minimalną ilość energii, która jest potrzebna do wywołania reakcji masy pirotechnicznej.

Im ten impuls początkowy jest mniejszy, tym masa jest bardziej wrażliwa na działanie bodźców zewnętrznych.

Reakcję w masach pirotechnicznych można pobudzić za pomocą różnych postaci energii: cieplnej, mechanicznej, elektrycznej, jednak charakter procesu przebiegającego w masach będzie w każdym przypadku różny.

W celu uzyskania normalnego efektu podczas działania mas pirotechnicznych w większości przypadków posługujemy się cieplnym impulsem początkowym; jedynie do pobudzenia mas fotobłyskowych i niektórych mas zapalających stosuje się niekiedy materiały wybuchowe, to jest wykorzystuje się współdziałanie impulsu mechanicznego i cieplnego i powoduje umyślnie wybuch masy pirotechnicznej.

Badanie mas pirotechnicznych na wrażliwość ma na celu:

1. Znalezienie właściwej metody wyrobu masy i takich warunków przechowywania, w których nie mógłby nastąpić przypadkowy wybuch lub zapalenie.
2. Znalezienie właściwego sposobu zapalania, dającego pewność uzyskania żądanego specjalnego efektu podczas działania masy pirotechnicznej.

W badaniach mas pirotechnicznych na wrażliwość — oznacza się:

1. Temperaturę zapłonu.
2. Wrażliwość na płomień.
3. Wrażliwość na uderzenie.
4. Wrażliwość na tarcie.

Rzadziej przeprowadza się badania:

1. Zdolności zapalania przez specjalne masy podpałowe.
2. Wrażliwości na przebicie pociskiem zwykłym lub zapalającym.

Pirotechnik powinien znać metodykę badań wrażliwości mas pirotechnicznych, jak również orientować się w całości materiału rzeczowego odnoszącego się do badań mas pirotechnicznych. Posługując się tym materiałem powinien on umieć opracować prawidłową technologię wyrobu mas i elementów ogniowych.

Oprócz tego każdy biegły pirotechnik tworzący nową masę pirotechniczną, dobierając składniki masy, powinien zdawać sobie sprawę, jaką wrażliwość może posiadać nowa masa; w większości przypadków udaje się to przewidzieć z pewną dokładnością przed przystąpieniem do przeprowadzania właściwych badań.

§ 1. OKREŚLANIE WRAŻLIWOŚCI MAS NA DZIAŁANIE BODŹCÓW CIEPLNYCH

Określenie wrażliwości mas pirotechnicznych na bodźce cieplne sprowadza się do określenia temperatury samozapłonu.

W temperaturach niższych od temperatury samozapłonu reakcja rozkładu mas pirotechnicznych przebiega powoli.

Temperaturą samozapłonu masy nazywamy tę najniższą temperaturę, do której należy ogrzać masę, aby spowodować zjawisko samorzutnego jej zapalenia, któremu towarzyszyłby widoczny efekt świetlny, dźwiękowy lub dymny.

Według obecnych poglądów zjawisko samozapłonu można wytłumaczyć w następujący sposób: przy podwyższaniu temperatury wzrasta szybkość reakcji i rośnie ilość wywiązywanego ciepła; w odpowiednim momencie przyrost ciepła staje się większy niż oddawanie go na zewnątrz; następuje wzrost temperatury przez samozagrzanie się, zwielokrotnia się szybkość reakcji przebiegających w masie i wreszcie proces kończy się samozapłonem masy.

Z powyższego wynika, że temperatura zapłonu masy nie jest wielkością stałą, lecz w odpowiedniej mierze zależy od stworzonych przy tym warunków przypływu i odpływu ciepła i dlatego w praktyce przy oznaczaniu temperatury zapłonu należy bardzo dokładnie określić budowę przyrządu, sposób i czas ogrzewania oraz ciężar próbki masy pirotechnicznej.

Podajemy jeden ze sposobów oznaczania temperatury samozapłonu masy pirotechnicznej.

W specjalnej łaźni blaszanej, napełnionej stopem Wooda, który ogrzewa się aż do stopienia, zanurza się do $^1/_3$ wysokości trzy szklane probówki; do jednej z probówek wkłada się termometr. Następnie naczynie ogrzewa się do temperatury zbliżonej do przypuszczalnej temperatury zapłonu mas. Po osiągnięciu tej temperatury do dwóch pozostałych probówek wsypuje się po 0,1 g masy

i utrzymując stałą temperaturę naczynia notuje się czas do momentu samozapalenia mas (czas indukcji). W razie niezapalenia się masy w ciągu 5 min próbę przerywa się.

Szereg podobnych prób, przeprowadzonych w różnych temperaturach, za każdym razem z nowymi odważkami mas, pozwala na ustalenie z dokładnością do 5°C tej minimalnej temperatury, poniżej której w czasie badania trwającego 5 min nie następuje samozapalenie.

Temperaturę tę przyjmuje się jako temperaturę samozapłonu.

Wyniki prób można uzupełnić wykresem wskazującym zależność pomiędzy czasem indukcji a temperaturą zapłonu.

Masy, których temperatura samozapłonu przewyższa 400—450°C, bada się nie w łaźni, lecz w piecu elektrycznym. W tym przypadku wystarcza oznaczenie temperatury samozapłonu z dokładnością do 10°C.

Tablica 29

Temperatura samozapłonu podwójnych mieszanin pirotechnicznych (°C) (substancję palną i utleniacz wzięto w stosunkach stechiometrycznych)

Utleniacz	Substancja palna				
	siarka	laktoza	węgiel drzewny	proszek Mg	pył Al
Chloran potasowy	220	495	335	540	785
Nadchloran potasowy	560	315	460	460	765
Azotan potasowy	440	390	415	565	>890

W tablicy 29 podano temperatury samozapłonu niektórych mas pirotechnicznych.

Dodać należy, że temperatura samozapłonu mieszanin podwójnych, zawierających chloran potasowy jako utleniacz (tablice 29 i 30), w większości przypadków jest znacznie niższa niż tempera-

Tablica 30

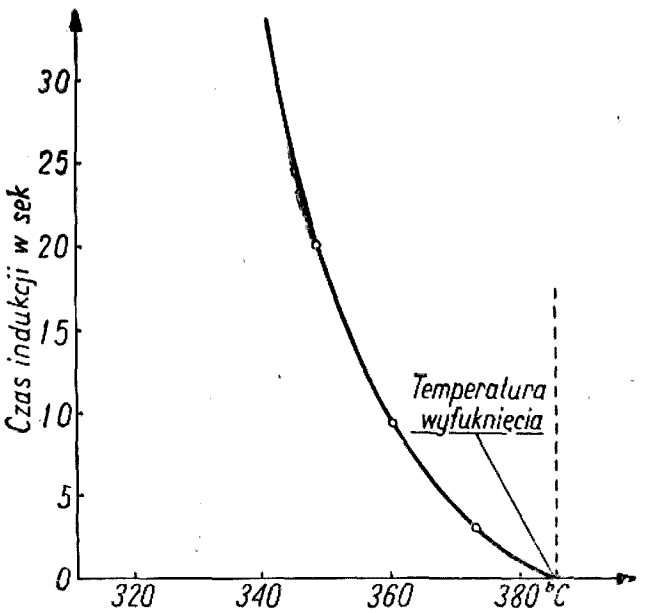
Temperatura samozapłonu mieszanin podwójnych z chloranem potasowym

	Substancja palna				
	szelak	iditol	kalafonia	siarczek antymonu	grafit
Temperatura samozapłonu °C	250	245	335	295	890

tura zapłonu mas z nadchloranami i azotanami. Wyjątek stanowią niektóre mieszaniny podwójne zawierające jako substancję palną metale w postaci proszku lub pyłu.

N. Żirow w 1943 roku opracował nową metodę oznaczania temperatury samozapłonu mas pirotechnicznych. Według tej metody temperaturę samozapłonu oznacza się w piecu elektrycznym, którego temperaturę mierzy się za pomocą termopary.

Nowością tej metody jest równoczesne oznaczanie tak zwanej temperatury wyfuknięcia obok temperatury samozapłonu i czasu indukcji. Według normy GOST jako temperaturę wyfuknięcia przyjmuje się tę temperaturę, przy której czas indukcji jest równy zeru (rys. 4). Na wykresie wartość temperatury wyfuknięcia oznacza się przez ekstrapolację.



Rys. 4. Wykres służący do wyznaczania temperatury wyfuknięcia

Temperatura wyfuknięcia (oznaczona według normy GOST 2040—43 i przyjmowana jako charakterystyczna dla danej masy) dla wielu mas leży znacznie poniżej temperatury zapłonu, oznaczonej według metody poprzedniej. Pomiędzy temperaturami samozapłonu i wyfuknięcia nie ma wyraźnej zależności (patrz tablica 31).

W ogólności metoda Żirowa jest bardziej złożona i wymaga znacznie więcej pomiarów niż metoda dawniej stosowana. Jednakże przy pracy z masami trudno zapalnymi (zapalającymi i innymi), gdzie zadanie polega na dobraniu masy podpałowej odpowiedniej dla danej masy, zastosowanie metody Żirowa ma niewątpliwe zalety.

Tablica 31

Temperatury zapłonu i temperatury wyfuknięcia mieszanin podwójnych

Nr	Skład mieszaniny %	Temperatura samozapłonu (oznaczona w łaźni) °C	Temperatura wyfuknięcia (GOST 2040 — 43) °C
1.	Chloran potasowy — 86, iditol — 14	345	510
2.	Azotan potasowy — 86, iditol — 14	460	570
3.	Chloran potasowy — 63, magnez — 37	540	670
4.	Azotan potasowy — 63, magnez — 37	565	670
5.	Azotan sodowy — 65, magnez — 35	—	610
6.	Azotan barowy — 68, magnez — 32	510	660
7.	Azotan sodowy — 66, pył glinowy — 34	—	800
8.	Proch czarny	310	480
9.	Masa podpałowa: Azotan potasowy — 75, magnez — 10, iditol — 15	445	555

Określanie wrażliwości na impuls ogniowy

Określenie wrażliwości mas pirotechnicznych na impuls ogniowy ma na celu ułatwienie wyboru odpowiedniej masy podpałowej, która by zapalała niezawodnie.

Przy tej metodzie badania jako impuls stosuje się płomień z prostopadle uciętego lontu prochowego. Oznaczenie polega na określeniu największej odległości pomiędzy końcem lontu i powierzchnią masy, przy której następuje zapalenie masy.

Dokładne warunki badania określił N. Żirow. Według jego metody wrażliwość masy na impuls ogniowy charakteryzują następujące dane:

a. Górna granica wrażliwości, to jest ta największa odległość pomiędzy końcem lontu prochowego i powierzchnią masy, przy której zachodzi zawsze zapalenie masy.

b. Dolna granica wrażliwości, to jest ta najmniejsza odległość pomiędzy końcem lontu prochowego a powierzchnią masy, przy której nie następuje zapalenie masy.

c. Współczynnik pewności zapalenia, to jest tangens kąta na-

chylenia prostej łączącej obydwie te granice na wykresie wysokość — procent zapaleń.

Wyniki przeprowadzonych badań podano w tablicy 32.

Tablica 32

Wrażliwość mas na impuls ogniowy
(według danych I. Wierniduba i W. A. Suchych)

Masa	Górna granica wrażliwości cm	Dolna granica wrażliwości cm	Współczynnik pewności zapalenia
Proch czarny nr 1	2	15	0,7
Masa podpałowa	3	13	0,8
Masa ognia czerwonego	0	2	3,0
Masa oświetlająca	0	3	1,0

Metodykę badań powinno się dalej ulepszać i dokładnie sprecyzować.

Jeszcze mniej dokładna i praktycznie mało użyteczna jest metoda badania zdolności zapalania się mas, oparta na działaniu na masę płomienia palnika gazowego; w tej metodzie miarą zdolności zapalania się mas jest okres indukcji, to jest okres czasu od początku nagrzewania do chwili zapalenia się masy*.

Masy, które w ogóle nie zapalają się od lontu prochowego, bada się za pomocą odpowiednich mas podpałowych.

§ 2. OKREŚLANIE WRAŻLIWOŚCI MAS NA BODŹCE MECHANICZNE

Masy pirotechniczne podczas wyrobu i prasowania podlegają tarciu, wstrząsom i uderzeniom. Również przy transporcie elementów ogniowych możliwe są uderzenia.

Podczas strzelania pociskami artyleryjskimi załadowanymi masami pirotechnicznymi występują duże naprężenia inercyjne mogące w poszczególnych przypadkach doprowadzić do przesunięcia się masy lub innych elementów uzbrojenia, co także może być związane z uderzeniem lub tarciem.

Dlatego oznaczenie wrażliwości mas pirotechnicznych na bodźce mechaniczne ma wielkie znaczenie.

Badanie wrażliwości mas na bodźce mechaniczne obejmuje

* Odnosi się to do metody LTI i do metody niemieckiej z wahadłem (A. Frejman: *Kratkij kurs pirotiechniki*, 1940 str. 14).

zwykle próbę wrażliwości na uderzenie i próbę wrażliwości na tarcie.

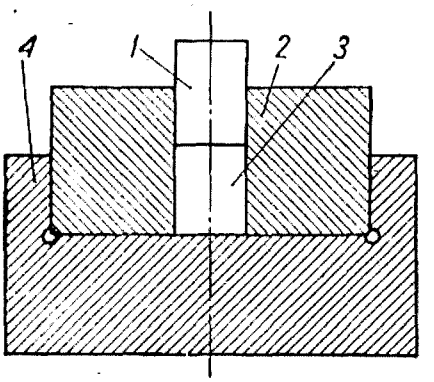
Dodać należy, że niekiedy te masy pirotechniczne, które są bardziej wrażliwe na tarcie, są również bardziej wrażliwe na uderzenie, jednakże całkowita zgodność między obu tymi cechami nie istnieje.

Określanie wrażliwości na uderzenie

Próbę wrażliwości mas pirotechnicznych na uderzenie przeprowadza się na tych samych urządzeniach, jakie stosuje się do analogicznych prób dla materiałów wybuchowych.

W przyrządzie tłoczkowym (rys. 5) przeprowadza się dla danej masy pirotechnicznej szereg prób. Próby te polegają na spuszczeniu ciężarka z pewnej wysokości na tłoczek, który przenosi impuls mechaniczny na masę pirotechniczną znajdującą się w matrycy na kowadełku. Ilość masy i jej kształt są z góry określone.

Zgodnie z normą GOST 2065—43 do prób z masami pirotechnicznymi stosuje się ciężarki 10-kilogramowe; powierzchnia próbki, na którą działa ciężar, wynosi 0,5 cm^2, a ilość masy podlegająca próbie 0,05 g.



Rys. 5. Przyrząd tłoczkowy do określania wrażliwości mas pirotechnicznych na uderzenie:

1 — tłoczek, 2 — matryca, 3 — kowadełko, 4 — podstawa

W przeprowadzonych próbach wrażliwość na uderzenie charakteryzują dwie wielkości:

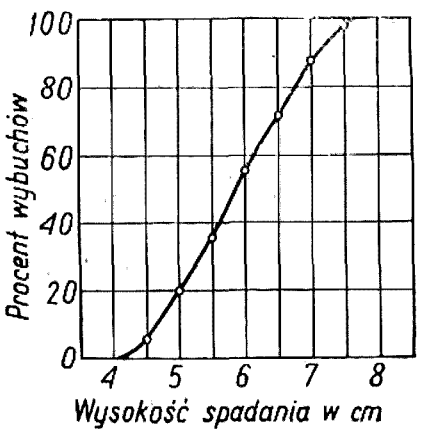
1. Najmniejsza wysokość spadku ciężaru, przy której uzyskuje się $95 \pm 5\%$ wybuchów na 25; wysokość tę nazywamy górną granicą wrażliwości.

2. Dolna granica wrażliwości — największa wysokość spadku ciężaru, przy której nie otrzymuje się żadnego wybuchu (ewentualnie do 5% wybuchów).

Jednocześnie w tych samych warunkach bada się masy standartowe i wyniki porównuje z wynikami uzyskanymi dla mas badanych.

W przypadku szczególnie odpowiedzialnych prób prowadzi się ponadto szereg oznaczeń dla różnych wysokości spadku ciężarka i wykreśla krzywą zależności ilości wybuchów od wysokości spadku (rys. 6).

Radziecki uczony B. Kondracki zaproponował, aby w tych przypadkach, gdy uzyskuje się krzywe wrażliwości mniej lub bardziej symetryczne, podawać tę wysokość spadku ciężaru, przy której otrzymuje się 50 % wybuchów, a następnie wyrażać wrażliwość na uderzenie wielkością pracy (w kGm) odniesioną do jednostki powierzchni masy, na którą działa uderzenie.



Rys. 6. Krzywa wyrażająca wrażliwość na uderzenie

$$A = \frac{p \cdot h}{S} \frac{\text{kGm}}{\text{cm}^2},$$

gdzie p — ciężar w kG, h — wysokość spadku w m, S — powierzchnia przekroju poprzecznego w cm^2.

W tablicy 33 podano wartości uzyskane w opisany sposób dotyczące wrażliwości na uderzenie niektórych podwójnych mieszanin pirotechnicznych; w mieszaninach tych substancję palną i utleniacz wzięto w stosunkach stechiometrycznych.

Tablica 33

Praca uderzenia dla mieszanin podwójnych, kGm/cm^2

Utleniacz	Substancja palna				
	siarka	laktoza	węgiel drzewny	proszek Mg	pył Al
Chloran potasowy	1,1	1,8	3,2	4,5	4,5
Nadchloran potasowy	1,2	2,9	4,2	4,4	5
Azotan potasowy	3,6	5	5	4,6	5

Tablica 34

Wrażliwość na uderzenie mieszanin podwójnych zawierających chloran potasowy jako utleniacz

Substancja palna	Praca uderzenia kGm/cm^2	Substancja palna	Praca uderzenia kGm/cm^2
Rodanek potasowy (KCNS)	0,5	Naftalen	1,3
Realgar (As_2S_2)	0,6	Żelazocyjanek potasowy $K_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	2,2
Parafina	1,1	Siarczek antymonu	3,5
Siarka	1,1	Grafit	10

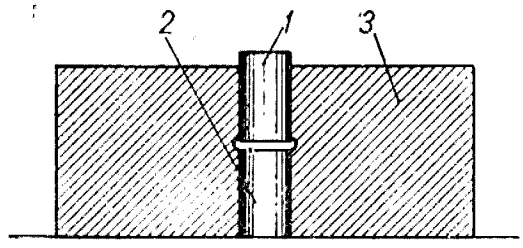
W opublikowanych pracach stosowane są różne sposoby matematycznego wyrażania wrażliwości na uderzenie.* Między innymi wyrażano poglądy, że w próbie na kafarze należy uwzględniać wysokość odskoku ciężaru i oceniać wrażliwość badanego materiału wielkością pracy istotnie pochłoniętej przy uderzeniu.**

Ponadto wskazywano, że procent wybuchu przy tej samej pracy uderzenia zależy w dużej mierze od żywości uderzenia, to jest od czasu trwania działania mechanicznego na materiał.

Proponowano również szereg nowych konstrukcji kafarów i przyrządów do oznaczania wrażliwości na uderzenie, jednak ani jedna z tych skomplikowanych konstrukcji nie znalazła szerszego zastosowania w praktyce.

Wspomnieć należy jednakże o przyrządzie ostatnio opracowanym przez N. Cholewo, nazywanym przez niego „przyrządem nr 2" (rys. 7).

Jak widać z rysunku, zasadniczą zmianę stanowi tutaj obecność rowka, wytoczonego w matrycy. Pozwala to materiałowi na przesunięcie się do owego rowka w momencie uderzenia.



Rys. 7. Przyrząd nr 2 do określenia wrażliwości na uderzenie: 1 — tłoczek, 2 — kowadełko, 3 — matryca

Użycie nowego przyrządu oznacza w rzeczywistości wprowadzenie do badań nowej kombinowanej metody, uwzględniającej zarówno elementy uderzenia, jak i elementy tarcia.

Określanie wrażliwości na tarcie

Pewne pojęcie o wrażliwości mas na tarcie może dać ucieranie ich w niepolewanym moździerzu porcelanowym. W tym celu bierze się zwykle moździerz o średnicy 10 cm i wysokości 6 cm, wsypuje się odrobinę masy wziętej na koniec noża (0,02—0,03 g). Masę rozciera się za pomocą niepolewanego tłuczka porcelanowego; wykonujący próbę powinien pracować w okularach ochronnych.

S. Dobrysz w 1938 roku opracował nową metodę oznaczania wrażliwości na tarcie mas pirotechnicznych i materiałów wybuchowych. Według tej metody badaną substancję rozciera się mię-

---

* B. Kondrackij: *Trudy Kazanskowo ChTI*, wyp. 8, 1940, wyp. 10 1947 wraz z bibliografią.

** W. Weller i O. Wencelberg: *Nowyje dannyje czuwstwitielnosti WW k udaru*, w sbornikie pieriewodnich statiej *„Inicjirujuszczije WW" ONTI*, 1935.

dzy dwiema stalowymi powierzchniami, z których dolna (matryca) jest nieruchoma, a górna (stempel) obraca się z szybkością 150 obrotów na minutę. Do stempla za pomocą dźwigni może być przyłożona siła do 1000 kG; płaska powierzchnia trąca stempla równa jest 0,5 cm^2.

Do próby bierze się 0,02 g masy; dla zwiększenia tarcia do masy dodaje się piasek kwarcowy, odsiany przez sito nr 46 w ilości 10% ciężaru masy. Czas trwania próby wynosi 10 sek. Wrażliwość masy określa się najmniejszym naciskiem (w kG/cm^2), przy którym następuje zapalenie próbki.

Dla każdego przyłożonego nacisku wykonuje się 6 oznaczeń.

Podobnie jak przy próbie na wrażliwość na uderzenie i tutaj przeprowadza się próby porównawcze z materiałem standartowym, dokładnie zbadanym i o znanej wrażliwości na uderzenie i tarcie.

Jednakże, zgodnie z wynikami szeregu prac, omawiana metoda w zastosowaniu do mas pirotechnicznych wymaga znacznych ulepszeń, gdyż wiele mas nie reaguje w tym aparacie nawet na nacisk 2000 kG/cm^2.

W tablicy 35 podano wrażliwości na tarcie niektórych mieszanin podwójnych określone według metody Dobrysza. Składniki tych mas zostały wzięte w stosunkach stechiometrycznych.

Tablica 35

Wrażliwość na tarcie mieszanin podwójnych z chloranem potasu jako utleniaczem

Substancja palna	Wrażliwość na tarcie kG/cm^2	Substancja palna	Wrażliwość na tarcie kG/cm^2
$K_3Fe(CN)_6$	8	Siarka	65
KCNS	22	$K_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	85
Laktoza	60	Siarczek antymonu	90

§ 3. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA WRAŻLIWOŚĆ MAS NA IMPULSY POCZĄTKOWE

Ilość energii, którą należy dostarczyć układowi w celu wywołania w nim szybkiej reakcji chemicznej, zależy z jednej strony od niewielkiego oporu układu, a z drugiej — od jego własnych możliwości energetycznych.

Wpływ tych możliwości ujawnia się w zdolności do rozwijania

reakcji dokonanej pod wpływem impulsu początkowego. Reakcja ta może rozwijać się sama dalej kosztem energii wywiązującej się przy jej przebiegu. Im ta zdolność do rozwoju będzie większa, tym większe będzie prawdopodobieństwo rozprzestrzeniania się reakcji nawet przy słabym impulsie początkowym.

Aby zaszła reakcja chemiczna, konieczne jest rozerwanie istniejących wiązań chemicznych i utworzenie nowych.

Wewnętrzny opór układu określa się tą ilością energii, która jest potrzebna do rozerwania wiązań; wielkość tę przyjęto nazywać energią aktywacji procesu.

Ilość energii wydzielająca się po zakończeniu procesu równa jest ilości energii wydzielającej się przy tworzeniu nowych wiązań i energii potrzebnej do rozerwania wiązań pierwotnych.

Niezależnie od wpływu, jaki wywierają czynniki fizyczne zewnętrzne, można powiedzieć, że wrażliwość układu chemicznego na działanie impulsów początkowych określa się wielkością energii aktywacji i wielkością efektu cieplnego reakcji. Obie wielkości wyraża się jednakowymi jednostkami — kcal/mol.

Jednakże ów bezwzględnie słuszny ogólny pogląd nie daje w wielu przypadkach możliwości praktycznego zorientowania się nawet we wrażliwości indywidualnych materiałów wybuchowych*. Tym bardziej trudna jest ocena wrażliwości wieloskładnikowych, a co za tym idzie niejednorodnych układów, jakimi są masy pirotechniczne.

Rozważając realnie możliwość wywołania reakcji w masie pirotechnicznej powinniśmy praktycznie zwrócić przede wszystkim uwagę na łatwość przeprowadzenia poszczególnych elementarnych procesów rozkładu utleniacza i utleniania substancji palnej.

I znów owe prostsze, ale w istocie bardzo złożone, procesy charakteryzuje energia aktywacji i ciepło reakcji procesu.

Zatem praktycznie pozostaje nam ograniczyć się w większości przypadków do rozpatrzenia tylko ciepła reakcji procesu, a zamiast energii aktywacji rozpatrywać wartości temperatury rozkładu utleniacza, temperatury wyfuknięcia lub też temperatury rozkładu substancji palnej. Odpowiednie dane cyfrowe dla różnych składników mas można znaleźć w tablicach umieszczonych w rozdziale II i III.

Im mniej energii wymaga rozkład utleniacza i im niższa jest temperatura jego rozkładu, tym masa będzie bardziej wrażliwa na impuls początkowy. Dane z tablicy 29 i 33 potwierdzają tę tezę.

---

* Zasadnicze przeszkody stanowią: 1) trudność w określeniu energii aktywacji procesu mającego mało wspólnego z energią aktywacji rozkładu termicznego, 2) wpływ różnych czynników fizycznych zależnych od szybkości dopływu energii z zewnątrz.

Z porównania własności mas, w których zastosowano różne utleniacze — chloran potasowy, nadchloran potasowy i azotan potasowy — widać, że najbardziej wrażliwe są masy chloranowe, gdyż proces rozkładu chloranu potasowego przebiega w niskiej stosunkowo temperaturze wynoszącej około 350°C, a ponadto, co jest niezmiernie ważne, proces rozkładu innych utleniaczy połączony jest z pochłanianiem ciepła, podczas gdy rozkładowi chloranu potasowego towarzyszy niewielki dodatni efekt cieplny.

Nieco mniejszą wrażliwość mają mieszaniny z nadchloranem potasowym (patrz w tablicy 1 ciepło reakcji rozkładu) i znacznie mniejszą wrażliwość — mieszaniny z azotanem potasowym (patrz ciepło rozkładu).

Najtrudniej i w najwyższej temperaturze rozkładają się takie tlenki metali, jak tlenek żelaza i inne.

Jest rzeczą oczywistą, że masy wykonane na podstawie tych właśnie tlenków będą najmniej wrażliwe na wszystkie rodzaje impulsów. Zauważymy, że szczególnie termit żelazowo-glinowy jest bardzo mało wrażliwy na uderzenie i tarcie, ma temperaturę zapłonu około 1300°C i nie zapala się nie tylko od lontu prochowego, ale nawet od płomienia palnika gazowego.

Znacznie trudniejsze jest omówienie wrażliwości mas z tym samym utleniaczem, ale z różnymi substancjami palnymi.

Małą wrażliwość mają te masy, w których skład wchodzą paliwa mało kaloryczne, a obok nich utleniacze wymagające znacznego ciepła do wywołania rozkładu. Do takich mas należą na przykład podwójne mieszaniny azotanów z siarką. Małą wrażliwość mają masy zawierające wyłącznie bardzo trudno utleniające się substancje palne o wysokiej temperaturze zapalenia, takie jak grafit lub krzem.

Rozpatrując wrażliwość mas z różnymi substancjami palnymi należy zwrócić uwagę na cechy fizyczne substancji palnej, temperaturę topnienia i wrzenia, przewodnictwo cieplne, plastyczność, twardość itp.

Te właśnie czynniki wpływają szczególnie na to, że ze zmianą substancji palnej zmieniają się temperatury zapłonu i wrażliwość mas pirotechnicznych.

Należy podkreślić szczególną wrażliwość mieszaniny chloranu potasowego z fosforem; mieszanina ta wybucha już przy lekkim rozcieraniu jej korkiem gumowym lub przy bardzo lekkim uderzeniu.

Bardzo wrażliwe na uderzenie i tarcie są mieszaniny chloranów z siarką, selenem, arsenem metalicznym oraz siarczkami fosforu,

arsenu i antymonu. Specjalnie dużą wrażliwość na tarcie mają (jak to widać z tablicy 37) mieszaniny chloranów z rodankami i żelazocyjankami. Dużą wrażliwość na tarcie mają mieszaniny chloranów z organicznymi substancjami palnymi, węglowodanami, żywicami itp.

Wrażliwe na tarcie i bardzo niebezpieczne w pracy są mieszaniny podwójne chloranów z proszkami metali — magnezem i aluminium.

Spośród podwójnych mieszanin azotanów znaczną wrażliwość mają na uderzenie i tarcie (nie licząc niezwykle wrażliwej mieszaniny z fosforem i trójsiarczkiem fosforu) jedynie mieszaniny z proszkami wielce aktywnych metali — magnezu, aluminium i cyrkonu.

Natomiast niewielka jest wrażliwość mieszanin azotanów z organicznymi substancjami palnymi.

Temperatura samozapłonu aluminium jest znacznie wyższa od temperatury samozapłonu magnezu i dlatego temperatura zapłonu mas z aluminium jest znacznie wyższa niż temperatura zapłonu mas z magnezem; w związku z tym do zapalenia mas z aluminium należy stosować masy podpałowe o znacznie wyższej temperaturze palenia się.

Od impulsu ogniowego lontu prochowego zapalają się z reguły łatwiej te masy, które mają niższą temperaturę wyfuknięcia.

Bez trudu zapalają się od impulsu ogniowego proch czarny, podwójne mieszaniny azotanu potasowego z węglem lub iditolem oraz większość mas chloranowych.

Jest zasadą, że masy w postaci zaprasowanej są znacznie mniej wrażliwe na impuls ogniowy niż masy w postaci luźnej — w postaci proszku.

Wrażliwość mas na impuls ogniowy zwiększa się wraz ze zmniejszeniem się wymiarów ziaren składników i dlatego najbardziej niebezpieczne z punktu widzenia rozniecenia pożaru są masy, których składniki zmielone są na pył.

Na podstawie danych doświadczalnych można twierdzić, że najbardziej wrażliwe są te mieszaniny, których składniki znajdują się w stosunku stechiometrycznym lub mają nieznaczny nadmiar utleniacza; masy z dużym nadmiarem substancji palnej są mniej wrażliwe na impulsy początkowe.

Spośród czynników fizycznych należy podkreślić wpływ rozdrobnienia składników. Rozważając tę sprawę od strony teoretycznej należy zwrócić uwagę, że bardziej dokładne zmielenie składników powinno sprzyjać ich ścisłemu zetknięciu się, a wskutek tego ułatwiać pobudzenie reakcji palenia.

Rozdrobnienie składników* ma mniejszy wpływ na temperaturę samozapłonu mas i na ich wrażliwość na uderzenie niż, jak to było poprzednio podane, na impuls ogniowy.

Natomiast mało zbadano wpływ rozdrobnienia składników na wrażliwość mas na tarcie; wiadomo jedynie, że w niektórych przypadkach obecność grubych ziaren twardego utleniacza może zwiększyć wrażliwość masy na tarcie.

Zwiększenie gęstości masy zmniejsza jej wrażliwość na impulsy początkowe (pominąwszy temperaturę samozapłonu), gdyż przy większej gęstości ta sama ilość energii rozdziela się na większą ilość masy i efektywność działania impulsu na poszczególne cząstki jest mniejsza.

Ze wzrostem temperatury początkowej wzrasta wrażliwość mas pirotechnicznych na impulsy początkowe i dlatego przy suszeniu mas powinny być zachowane odpowiednie środki ostrożności.

Obecność w masach pirotechnicznych różnych domieszek wywiera w wielu przypadkach wpływ na wrażliwość mas na bodźce mechaniczne i cieplne.

Na przykład dodanie do mas flegmatyzatorów w postaci miękkich, plastycznych substancji — takich jak parafina, wazelina, stearyna i różne oleje — zmniejsza wrażliwość na tarcie i impuls ogniowy.

Wrażliwość na tarcie zmniejsza się dlatego, że siła tarcia rozdziela się na większą ilość masy.

Wrażliwość na impuls ogniowy zmniejsza się dlatego, że flegmatyzator pokrywa cienką warstewką cząstki masy i tym samym utrudnia przenikanie do nich ciepła; sam zaś flegmatyzator w większości przypadków jest substancją mało aktywną i trudno zapalną.

Wprowadzenie flegmatyzatorów organicznych wpływa zwykle nieznacznie na zmniejszenie wrażliwości na uderzenie, zdarza się nawet często, że przy wprowadzeniu do mas parafiny lub podobnych substancji wrażliwość na uderzenie wzrasta (na przykład masy ognia zielonego oparte na chloranie barowym).

Bezwzględnymi flegmatyzatorami, zmniejszającymi wrażliwość mas na wszystkie rodzaje impulsu początkowego, jednak tylko wtedy gdy są dodane w dużych ilościach, są substancje obojętne, nie biorące czynnego udziału w procesie palenia. Do takich sub-

---

* Mamy tu na myśli zwykły stopień rozdrobnienia, stosowany przy sporządzaniu mas; w tych przypadkach, kiedy cząstki rozdrobnionych składników mają wymiary zbliżone do wymiarów cząstek koloidalnych, obserwuje się znaczne zwiększenie powierzchni prowadzące do wybitnego obniżenia temperatury samozapłonu. Na przykład magnez przesublimowany, który osiadł na ściankach naczynia w postaci najdrobniejszych kryształów, zapala się sam już w temperaturze pokojowej.

stancji należą tlenek magnezowy, fluorek magnezowy, fluorek barowy i inne, a wtedy — gdy masa nie zawiera wolnych metali — również węglany, szczawiany itp.

Na przykład w masie ognia czerwonego zawierającego chloran potasowy, węglan strontowy i szelak rolę flegmatyzatora odgrywa węglan strontowy; szelak w tym przypadku nie jest flegmatyzatorem, chociaż stanowi substancję plastyczną. Szelak jest podstawową substancją palną i bierze czynny udział w procesie palenia.

Domieszki piasku, szkła i innych twardych substancji znacznie zwiększają wrażliwość mas pirotechnicznych na bodźce mechaniczne i czynią te masy niebezpiecznymi w użyciu. W niektórych przypadkach zwiększenie wrażliwości mas na uderzenie i tarcie obserwuje się przy wprowadzeniu do nich twardych proszków metali (na przykład żelazokrzemu) lub twardych kryształów niektórych utleniaczy.

Stopień twardości składników według skali Mohsa można znaleźć dla szeregu substancji w kalendarzach chemicznych lub też można go oznaczyć doświadczalnie*.

Przy dodaniu do mas bardzo twardych substancji obserwuje się koncentrowanie się uderzenia lub tarcia na tych właśnie twardych cząstkach. To miejscowe koncentrowanie się energii zwiększa wrażliwość mas.

Bibliografia

1. Normy GOST 2038—43, 2039—43 i 2040—43, Sostawy pirotiechniczeskije, Mietody ispitanij.
2. K. K. Andriejew: *O wspyszkie WW*, ŻPCh, wyp. 5, 462, 1948.
3. N. A. Cholewo: *Nowyje dannyje o czuwstwitielnosti WW k udaru. Statia w Trudach Kazanskowo ChTI*, wyp. 10, Tatgosizdat, Kazań, 1947.
4. W. Tomlinson: *Spis najniebezpieczniejszych mieszanin pirotechnicznych, J. Chem. Educ.*, 27, Nr 11, 606, 1950.

* Materiał liczbowy odnoszący się do twardości różnych substancji jest podany w załączniku na końcu książki; metody oznaczania doświadczalnego twardości według Mohsa i skala twardości znajdują się w Słowniku Fizycznym t. III 1937 r., w rozdziale pt. „Skala Mohsa".

Rozdział X

MECHANIZM PALENIA. ZALEŻNOŚĆ PRĘDKOŚCI PALENIA MAS PIROTECHNICZNYCH OD RÓŻNYCH CZYNNIKÓW

§ 1. MECHANIZM PALENIA MAS PIROTECHNICZNYCH

Proces palenia mas pirotechnicznych jest niezwykle złożony.

Jest oczywiste, że proces palenia mas pirotechnicznych ma wiele cech odrębnych w porównaniu z procesami palenia materiałów wybuchowych lub prochów, jednakże, co potwierdziło doświadczenie, wiele prawidłowości palenia jest wspólnych dla tych materiałów. Dlatego w dalszym wykładzie niejednokrotnie będzie się przeprowadzało analogię pomiędzy prawidłowościami palenia mas pirotechnicznych i materiałów wybuchowych oraz prochów.

Proces palenia mas pirotechnicznych można podzielić na trzy fazy: z a p ł o n, z a p a l e n i e i p a l e n i e.

Z a p ł o n masy następuje z reguły w wyniku działania impulsu cieplnego, który udziela się jedynie ograniczonej części powierzchni masy pirotechnicznej.

Z a p ł o n i e n i e m (zapaleniem) masy nazywamy rozprzestrzenienie się palenia na całej powierzchni masy.

P a l e n i e m właściwym nazywamy rozchodzenie się procesu w głąb masy.

Prędkość, z jaką następuje zapłonienie mas pirotechnicznych, jest wielokrotnie większa od prędkości palenia; podobne stosunki spotykamy także w prochach (czarnych i bezdymnych).

Prędkość zapłonienia mas pirotechnicznych o tym samym składzie zależy:

1. Od stopnia rozdrobnienia składników, mianowicie im składniki są drobniejsze, tym jest większa powierzchnia masy i tym łatwiej i szybciej następuje zapłonienie.

2. Od gęstości masy; im większa jest gęstość masy, tym mniejsza jest jej powierzchnia (mniej porów w masie) i tym wolniej i trudniej zachodzi jej zapłonienie.

3. Od temperatury początkowej masy; im temperatura jest wyższa, tym łatwiej i szybciej następuje zapłonienie.

4. Od ciśnienia zewnętrznego; przy zwiększeniu ciśnienia prędkość zapłonienia wybitnie wzrasta; zjawisko to można wyjaśnić tym, że sprężone gazy przekazują w jednostce czasu więcej ciepła zapalanej przez nie powierzchni układu skondensowanego niż te same gazy znajdujące się pod ciśnieniem atmosferycznym.

Największą prędkość zapłonienia posiadają nie sprasowane masy fotobłyskowe i proch czarny; prędkość zapłonienia ścieżki prochu czarnego wynosi 3,5 m/sek.

Należy dodać, że procesy zapłonienia zarówno mas pirotechnicznych, jak i materiałów wybuchowych oraz prochów są dotąd jeszcze niedostatecznie zbadane i że zadaniem najbliższej przyszłości powinno być zebranie materiału doświadczalnego w celu opracowania teorii zapłonienia.

Proces palenia mas pirotechnicznych jest zespołem wielu egzotermicznych, a także endotermicznych procesów chemicznych, jak również fizycznego zjawiska przenoszenia ciepła.

Z grubsza biorąc, proces palenia da się podzielić na dwa etapy; zaczyna się on w fazie skondensowanej, a kończy w fazie gazowej (płomień). Przy czym, według autora, w fazie skondensowanej (szczególnie dotyczy to mas pirotechnicznych palących się płomieniem) odbywają się przede wszystkim procesy endotermiczne, a w fazie gazowej — egzotermiczne. W wielu, a raczej w większości przypadków, procesy przebiegające w fazie skondensowanej mogą zachodzić jedynie kosztem ciepła dochodzącego z fazy gazowej (z płomienia).

Tezę tę potwierdzają wyniki doświadczeń, które stwierdzają, że wszystkie dotąd zbadane masy pirotechniczne tracą zdolność palenia się przy niskich ciśnieniach.

Nieodzownym warunkiem tego, aby palenie przebiegało równomiernie, jest równowaga pomiędzy dopływem a odpływem ciepła we wszystkich strefach reakcji. Naruszenie tej równowagi wywołuje albo gaśnięcie, albo też palenie staje się nierównomierne — powstaje pulsacja*.

Podany wyżej schemat procesu palenia mas pirotechnicznych, uwzględniający rozbicie tego procesu jedynie na dwa etapy, stanowi w rzeczywistości tylko pierwsze przybliżenie.

Prowadząc bardziej ścisłe badanie mechanizmu palenia mas pirotechnicznych, należy zauważyć, że istotna różnica pomiędzy materiałami wybuchowymi, a masami pirotechnicznymi polega na tym, że masy pirotechniczne stanowią układ niejednorodny.

---

* Szczegóły o pulsacji, patrz K. Andriejew, *ŻFCh* **20**, wyp. 4—5, 367, 1946.

Aby w układzie niejednorodnym zrealizować szybką reakcję, należy przede wszystkim zapewnić możliwość ścisłego, cząsteczkowego zetknięcia się substancji reagujących. Dla substancji znajdujących się w fazie stałej, taka możliwość nie istnieje i dlatego reakcja pomiędzy substancjami stałymi przebiega, jak wiadomo, bardzo wolno*, nawet w bardzo wysokich temperaturach.

Szybka reakcja pomiędzy dwoma składnikami mas pirotechnicznych może zajść wtedy, gdy co najmniej jeden ze składników znajduje się w stanie ciekłym.

W fazie skondensowanej możliwe są dwa rodzaje układów: ciecz + ciało stałe, ciecz + ciecz.

Niejednorodność układów pirotechnicznych ma duży wpływ na charakter przebiegu procesów. Bardzo istotna jest okoliczność, że większość składników mas pirotechnicznych ma wyraźnie różne temperatury topnienia, wrzenia i rozkładu termicznego. Mając to na uwadze można łatwo zrozumieć, dlaczego w wielu przypadkach podstawowe (egzotermiczne) reakcje pomiędzy składnikami (lub produktami ich rozkładu) przebiegają na powierzchni granicznej fazy skondensowanej i gazowej, a więc w wariantach: gaz + substancja stała, gaz + ciecz.

Szybkość przebiegu tych procesów będzie określona (ograniczona) w znacznej mierze przez szybkość fizycznych procesów: dyfuzji gazowej (i ciekłej) oraz przez szybkość odpływania produktów palenia ze strefy reakcji. Wreszcie, w strefie najwyższej temperatury wszystkie reagujące substancje będą znajdowały się w stanie gazowym (w stanie pary) i reakcja będzie tutaj przebiegała w układzie gaz + gaz, to jest w jednolitym układzie gazowym.

W tym ostatnim etapie palenia mas pirotechnicznych w wielu przypadkach bierze udział tlen powietrza. Dodać należy, że temperatura płomienia wielu mas pirotechnicznych jest znacznie wyższa od temperatury płomienia prochu lub nitrozwiązku palącego się przy ciśnieniu atmosferycznym.

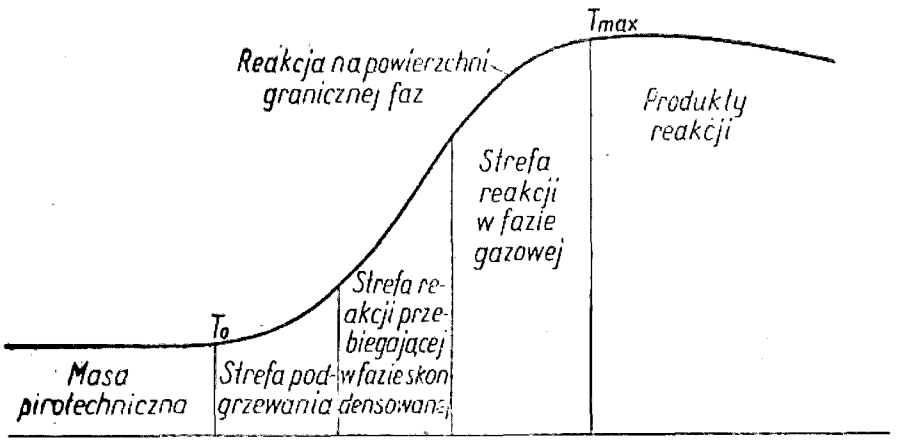
To, co powiedziano o mechanizmie palenia mas pirotechnicznych, można przedstawić za pomocą schematu bardzo zbliżonego do schematu palenia prochu, podanego przez J. Zeldowicza (rys. 8).

Podniesienie temperatury w strefie reakcji w fazie skondensowanej może zachodzić zarówno kosztem ciepła oddawanego z fazy gazowej, jak i z powierzchni rozdziału faz, a niekiedy również kosztem ciepła reakcji przebiegającej w fazie skondensowanej.

---

* Fakt, że wiele mas „małogazowych" pali się z dość dużą prędkością, nie przeczy podanym tezom, gdyż jest prawdopodobne, że podstawowa reakcja utleniania substancji palnej przebiega w tych masach w fazach ciekłej lub gazowej, istniejących w temperaturze palenia.

Do wyjaśnienia kwestii, jakie procesy (w fazie skondensowanej lub gazowej) dominują przy paleniu jakiejkolwiek konkretnej masy pirotechnicznej, może przyczynić się wyjaśnienie zagadnienia, w jakiej mierze prędkość palenia zależy od ciśnienia otaczającego ośrodka.



Rys. 8. Mechanizm palenia mas pirotechnicznych

Im większa jest zależność prędkości palenia od ciśnienia, tym większy jest ciężar gatunkowy reakcji przebiegającej w fazie gazowej lub na powierzchni granicznej fazy gazowej i skondensowanej.

Niejednokrotnie na podstawie własności składników mas pirotechnicznych udaje się wyjaśnić sam mechanizm palenia. Jako przykład niech służą rozważania na temat mechanizmu palenia mas złożonych z chloranu potasowego i magnezu. Chloran potasowy topi się z niewielkim rozkładem w temperaturze 370°C*; magnez topi się w temperaturze znacznie wyższej, mianowicie w 650°C, wrze w temperaturze 1100°C.

Reakcja między składnikami masy może zaczynać się w układzie:

1. $KClO_3$ ciekły + Mg stały (faza skondensowana).

Równocześnie w temperaturze 400—600°C przebiega reakcja:

2. $KClO_3$ ciekły → KCl + 3O (faza skondensowana) i wydzielony tlen reaguje z magnezem.

3. Mg stały + O gazowy (powierzchnia rozdziału fazy gazowej i skondensowanej).

W temperaturze 650°C magnez topi się i reakcja przebiega w układzie:

---

* W razie obecności w chloranie dodatków katalizujących (MnO_2,CuO i inne) rozkład jego zaczyna się już w temperaturze 200—250°C.

4. Mg ciekły + O gazowy (powierzchnia rozdziału w fazie gazowej i skondensowanej). Wreszcie w strefie wysokiej temperatury przebiega reakcja:

5. Mg para + O gazowy (faza gazowa); w reakcji bierze udział również i tlen powietrza.

§ 2. CZYNNIKI MAJĄCE WPŁYW NA PRĘDKOŚĆ PALENIA MAS PIROTECHNICZNYCH

Istnieją dwa sposoby ilościowego określania prędkości palenia mas pirotechnicznych; można wyliczać liniową prędkość palenia u w mm/sek, można również wyliczać masową prędkość palenia u_m w g/cm^2 · sek; u_m oznacza ilość masy spalonej w ciągu jednej sekundy z jednostki palącej się powierzchni; znając liniową prędkość palenia i gęstość ładowania masy, można obliczyć „masową" prędkość palenia według wzoru: $u_m = 0{,}1\ u \cdot d$, gdzie d oznacza gęstość ładowania masy w g/cm^3.

Jak wspomniano wyżej, proces palenia przebiega równomiernie jedynie przy dostatecznie sprasowanej masie. Jednakże, aby móc sądzić o stopniu sprasowania masy, należy znać nie tylko jej gęstość ładowania d, ale również tak zwany współczynnik sprasowania k, to jest iloraz z praktycznie uzyskanej gęstości d_i przez graniczną maksymalną gęstość masy d_{max}; d_{max} oblicza się przyjmując za punkt wyjściowy gęstość poszczególnych składników masy:

$$k = \frac{d_i}{d_{max}}; \quad d_{max} = \frac{100}{\frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2} + \ldots + \frac{n}{d_n}},$$

gdzie $d_1, d_2 \ldots, d_n$ — ciężary właściwe składników masy, a, $b \ldots$, n — zawartości składników w masie (w %).

Współczynnik sprasowania większości sprasowanych mas pirotechnicznych waha się w granicach 0,7—0,9. Gęstość ładowania sproszkowanych mas pirotechnicznych wynosi 40—60% d_{max}.

Prędkość liniowa palenia różnych mas pirotechnicznych waha się bardzo znacznie w granicach od dziesiątych części mm/sek dla mas dymnych do 20—30 mm/sek dla mas oświetlających.

Szybkość złożonego procesu fizykochemicznego palenia mas określają szybkości poszczególnych (elementarnych) reakcji chemicznych i warunki przekazywania ciepła z jednej strefy reakcji do drugiej.

Rozpatrzmy najpierw proces przekazywania ciepła. W stałym ciśnieniu zewnętrznym i stałej temperaturze początkowej oraz

przy zachowaniu niezmiennej gęstości masy i stopnia rozdrobnienia składników przekazywanie ciepła zależy przede wszystkim od różnicy temperatur w różnych strefach reakcji.

Doświadczalnie stwierdzono, że masy mające najwyższą temperaturę płomienia palą się najbardziej intensywnie. Jednakże istnienie znacznej ilości odchyleń i wyjątków od tej reguły wskazuje na to, że wysoka temperatura płomienia jest tylko jednym z wielu czynników określających prędkość palenia mas.

Prędkość palenia zależy w znacznym stopniu od obecności w masie składników topniejących lub ulatniających się w niskich temperaturach.

Gdyby w masie znajdowały się substancje łatwopalne lub niskotopliwe, to dostarczone ciepło spowodowałoby gwałtowne podniesienie temperatury, co przyśpieszyłoby wiele procesów chemicznych; w przeciwnym wypadku ciepło zużywa się na zmianę stanu skupienia tych substancji.

Właśnie tym, według autora, tłumaczą się fakty, że takie niskotopliwe substancje organiczne, jak żywice, parafina, stearyna i inne, wprowadzone do mieszanin podwójnych: utleniacz + metal, wybitnie zmniejszają prędkość ich palenia.

Jeszcze bardziej decydujący wpływ na prędkość procesu palenia wywierają szybkości poszczególnych (elementarnych) reakcji chemicznych.

Jest oczywiste, że szybkość złożonego procesu jako całości będzie określona przez tę najmniejszą szybkość, z którą przebiegają najbardziej trudno i powoli zachodzące etapy procesu. Najtrudniej i najwolniej przebiegają chemiczne procesy endotermiczne.

Dlatego w wielu przypadkach prędkość palenia mas jest określana właśnie szybkością procesu rozkładu utleniacza.

Obiektywnym wskaźnikiem, charakteryzującym szybkość rozkładu utleniacza, jest ciśnienie cząstkowe wydzielanego tlenu w różnych temperaturach.

Spośród utleniaczy najbardziej prosty mechanizm rozkładu mają tlenki metali stosowane w masach zapalających zestawionych na podstawie termitów.

Jak wiadomo, szybkość reakcji chemicznych rośnie wybitnie wraz z temperaturą według prawa:

$$V = B \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

gdzie B — współczynnik proporcjonalności, E — energia aktywacji w kcal/mol.

Znajomość nawet maksymalnej temperatury i energii aktywacji procesu nie pozwala jednak w pełni przewidzieć i wyliczyć

szybkości, gdyż „wszystkie zjawiska palenia są związane z szybkościami reakcji chemicznych, przebiegających w warunkach nieizotermicznych"*.

Niewątpliwie znajomość wszystkich pośrednich etapów procesu palenia jest niezwykle ważna. Ale w celu ustalenia składów produktów przejściowych reakcji jest konieczne w większości przypadków przeprowadzenie bardzo złożonych prób doświadczalnych; w chwili obecnej niestety nie posiadamy tych danych dla większości reakcji palenia mas pirotechnicznych.

Przechodząc do rozważań nad dotąd zebranym materiałem doświadczalnym, należy wskazać, że prędkość palenia mas pirotechnicznych wyznacza zarówno skład masy (czynnik chemiczny), jak i warunki palenia mas (czynniki fizyczne).

Spośród mocno sprasowanych mas (współczynnik sprasowania $k \geqslant 0{,}85$) mieszaniny podwójne azotanów potasowców (lub wapniowców) z magnezem, zawierające 50—60% magnezu, palą się bardzo intensywnie przy ciśnieniu atmosferycznym w zwykłej temperaturze ($\sim 20^0$C). Również z dużą prędkością palą się masy z cyrkonem. Masy z aluminium o tym samym rozdrobnieniu metalu palą się znacznie wolniej niż masy z magnezem.

Prędkość palenia mieszanin podwójnych: utleniacz — metal szybko (jednak do pewnej granicy) wzrasta wraz ze zwiększaniem się zawartości metalicznej substancji palnej; jest prawdopodobne, że to zwiększenie prędkości palenia wiąże się ze wzrostem przewodnictwa cieplnego mas o dużej zawartości metalu.

Przy jednakowej zawartości metalu podwójne mieszaniny chloranów z magnezem palą się wolniej niż mieszaniny azotanów z magnezem; przyczyna tego nie jest dotąd znana.

Spośród mieszanin, nie zawierających substancji palnych metalicznych, palą się intensywnie jedynie liczne mieszaniny chloranowe oraz proch czarny; średnią prędkość palenia mają mieszaniny azotanu potasowego z węglem i iditolem.

W tablicy 36 podano prędkości palenia różnych mas wieloskładnikowych.

Masy oparte na azotanach, nie zawierające substancji palnych, palą się w większości przypadków powoli i mało intensywnie.

W tablicy 37 przytoczono równoznaczne dane odnośnie do prędkości palenia niektórych mas chloranowych i azotanowych mieszanin podwójnych, nie zawierających metalicznych substancji palnych.

---

* N. Siemienow: Izw. AN SSSR, *OTN*, nr 5, 708, 1953.

Tablica 36

Prędkości palenia mas wieloskładnikowych

Rodzaj masy	Prędkość palenia przy ciśnieniu atmosferycznym i $k \geqslant 0{,}85$ mm/sek
Oświetlająca	1 — 10
Smugowa	2 — 10
Ogni sygnalizacyjnych	1 — 3
Termitowa	1 — 3
Dymna	0,5 — 2

Wprowadzenie pokostu lub kalafonii do mas wieloskładnikowych wybitnie zwalnia proces palenia.

Tablica 37

Prędkości liniowe palenia mieszanin podwójnych (mm/sek) (utleniacz i substancja palna zostały wzięte w stosunkach stechiometrycznych; $k = 0{,}5$—$0{,}6$; masy spalano w rurkach z kartonu o średnicy 16 mm)

Substancja palna	Utleniacz				
	$KClO_3$	$Ba(ClO_3)_2$	KNO_3	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$
Siarka	2	2	nie pali się		—
Węgiel drzewny	6	2,5	2	1	0,3
Cukier	2,5	1,5	1	0,5	0,1
Szelak	1	1	1	1	0,8
Pokost	0,5	0,4	—	—	—

Według tablicy 37 mieszaniny chloranu z siarką palą się dość energicznie; natomiast w zwykłej temperaturze nie udaje się zapalić mieszanin azotanów sodowego lub potasowego z siarką.* Tłumaczy się to tym, że widocznie ilość ciepła wydzielająca się podczas palenia siarki jest niedostateczna, aby wywołać rozkład azotanu i aby zapewnić podgrzanie sąsiednich warstw masy.

Jako dowód mogą służyć poniższe obliczenia fizykochemiczne. W temperaturze 300—350°C reakcja rozkładu azotanu przebiega z utworzeniem azotynów, a zatem przypuszczalna reakcja pomiędzy azotanem sodowym i siarką może być wyrażona równaniem

$$2\,NaNO_3 + S = 2\,NaNO_2 + SO_2 + 21\ kcal.$$

* P. Cytowicz: *Opyt racjonalnoj pirotiechnii*, SPB, 1894, str. 166.

Ciepło wydzielane w reakcji wynosi zaledwie 0,1 kcal na jeden gram masy; jest to ilość zupełnie niedostateczna do zapewnienia samorzutnego przebiegu reakcji.

Jednakże przy silnym impulsie początkowym reakcja azotanów z siarką* jest możliwa, gdyż całkowitej redukcji azotanu odpowiada wydzielenie znacznej ilości ciepła

$$2NaNO_3 + 2S = Na_2SO_4 + SO_2 + N_2 + 173 \text{ kcal},$$

co w przeliczeniu na 1 g masy daje 0,7 kcal/g.

Spośród czynników fizycznych mających wpływ na prędkość palenia należy wskazać następujące.

Zwiększenie gęstości masy znacznie zmniejsza prędkość palenia większości mas.

Szczególnie wybitnie zaznacza się wpływ gęstości na charakter palenia mas fotobłyskowych; 1 kg masy fotobłyskowej w postaci proszku spala się w przeciągu dziesiątych części sekundy, podczas gdy czas palenia tej samej ilości masy fotobłyskowej sprasowanej pod ciśnieniem rzędu 1000 kG/cm^2 wynosi już kilkadziesiąt sekund.

Zależność prędkości liniowej palenia od ciśnienia prasowania jednej z mas oświetlających przedstawia się następująco:

Ciśnienie podczas prasowania (kG/cm^2)	1000;	2000;	3000;	4000.
Liniowa prędkość palenia (mm/sek)	5,0;	4,2;	3,8;	3,6.

Zwiększenie ciśnienia prasowania ponad 3000 kG/cm^2 już stosunkowo nieznacznie wpływa na gęstość masy, a zatem i na prędkość palenia.

Wpływ gęstości masy na prędkość palenia tłumaczy się tym, że od gęstości zależy intensywność wymiany ciepła między fazami gazową i skondensowaną; ze wzrostem gęstości mas zmniejsza się możliwość przenikania gorących gazów do wewnątrz masy, a tym samym zwalnia się proces zapalania warstw głębiej położonych.

W masach nie zawierających metalicznej substancji palnej, a mających znacznie niższą temperaturę płomienia, prędkość palenia mało zmienia się wraz ze zmianą gęstości masy.**

Istnieją również takie masy małogazowe, w których zwiększenie gęstości ułatwia znacznie przekazywanie ciepła w fazie skondensowanej i dlatego ich prędkość palenia zwiększa się nawet nieco ze zwiększeniem gęstości. Ustalenie zależności prędkości palenia

---

* Aspirantowi MChTI E. Mołczanowowi udało się zapalić w zwykłej temperaturze masę złożoną z 68% azotanu sodowego, 32% siarki, umieszczoną w rurze z kartonu o średnicy 16 mm. W jednej z rurek masa zgasła w połowie długości, w drugiej natomiast spaliła się do końca. Prędkość palenia wyniosła około 0,4 mm/sek.

** Zależność prędkości palenia materiałów wybuchowych od gęstości — patrz. K. Andrijejew. DAN, 53, wyp. 3, 237, 1946.

od gęstości masy w dużej mierze może ułatwić wyjaśnienie roli, jaką podczas palenia konkretnej masy odgrywają procesy przebiegające w fazie skondensowanej.

Rozdrobnienie składników również wpływa w wybitny sposób na prędkość palenia mas. Im mniejsza jest wielkość cząstek składników mas, tym większa jest prędkość ich palenia. Szczególnie silnie na prędkość palenia wpływa stopień rozdrobnienia i postać cząstek aluminium. Masy z proszkiem aluminiowym spalają się kilkakrotnie wolniej niż masy z pyłem aluminiowym.

Wraz ze wzrostem temperatury początkowej mas zwiększa się ich prędkość palenia, co staje się zrozumiałe, jeśli uwzględnić, że masa o wyższej temperaturze początkowej, potrzebnej do rozpoczęcia reakcji w fazie skondensowanej, wymaga przekazania mniejszej ilości ciepła ze strefy płomienia.

Współczynnik temperaturowy, to jest stosunek prędkości palenia w 100°C do prędkości palenia w 0°C, jest dla mas pirotechnicznych znacznie mniejszy niż dla materiałów wybuchowych i prochu bezdymnego; nie przewyższa on (dla badanych pod tym względem mas) wartości 1,3.

Współczynnik temperaturowy prochu czarnego

$$\frac{u_{100^\circ}}{u_{0^\circ}} = 1{,}15 \pm 0{,}04.$$

Przy zwiększeniu ciśnienia zewnętrznego rośnie prędkość palenia mas pirotechnicznych. Na odwrót w atmosferze rozrzedzonej masy pirotechniczne palą się wolniej niż przy ciśnieniu zwykłym, a przy znacznym rozrzedzeniu tracą w ogóle zdolność do palenia. Jak wyjaśnia K. Andriejew*, „istnienie minimalnego ciśnienia, poniżej którego palenie nie rozprzestrzenia się, tłumaczy się tym, że przy zmniejszaniu ciśnienia zmniejsza się szybkość reakcji w fazie gazowej oraz zmniejsza się ilość ciepła przekazywanego od gazów do fazy skondensowanej". A ponieważ szybkość oddawania ciepła w fazie skondensowanej nie zależy od ciśnienia, to gdy ciśnienie maleje, szybkość oddawania ciepła staje się mniejsza od szybkości przepływu ciepła i palenie zanika.

K. Andriejew ustalił**, że proch czarny pali się jeszcze przy ciśnieniu 0,1 kG/cm^2. Zależność prędkości palenia prochu czarnego od ciśnienia w granicach od 2 do 30 at według K. Andriejewa wyraża się wzorem: $u = 73\ p^{0,24}$, gdzie p oznacza ciśnienie w at, u — prędkość palenia w cm/min. Gdyby zależność prędkości palenia mas pirotechnicznych od ciśnienia przedstawić za pomocą funkcji $u = A + Bp^{\nu}$ (gdzie A, B i ν są stałe), to dla wszystkich mas wy-

* K. Andriejew, *ŻFCh*, **20**, 484, 1946.
** K. Andriejew. DAN, **49**, wyp. 6, 1945.

kładnik potęgi będzie znacznie mniejszy od jedności (w przeciwieństwie do materiałów wybuchowych).

Przy jednakowych powstałych warunkach zależność u od p powinna być tym mniejsza, im mniej produktów gazowych tworzy się przy paleniu masy.

Wydawałoby się zatem, że w przypadku mas bezgazowych prędkość palenia nie powinna w ogóle zależeć od ciśnienia zewnętrznego.

Próby A. Bieljajewa* wykazały jednak, że prędkość palenia wielu termitów glinowych i magnezowych, chociaż nieznacznie, ale jednak w pewnym stopniu, wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia.

I tak dla termitów $Fe_2O_3 + Al$, $MnO_2 + Al$ i $Cr_2O_3 + Mg$ przy zwiększaniu ciśnienia od 1 do 150 atmosfer prędkość palenia wzrasta 3—4-krotnie. Wynika stąd niewątpliwie, że podczas palenia tych mas zachodzą takie reakcje (na przykład reakcje utleniania aluminium tlenem tworzącym się przy rozkładzie tlenku żelaza), które przebiegają w fazie gazowej lub na powierzchni granicznej faz. Równocześnie doświadczenia A. Bieljajewa wykazały, że istnieją również takie masy, których prędkość palenia nie zależy od ciśnienia; na przykład termit $Cr_2O_3 + Al$ pali się z prędkością 2,4 mm/sek, zarówno pod ciśnieniem 1 at, jak i 100 at.

Z powyższego można wyciągnąć wniosek, że w danym przypadku reakcja palenia od początku do końca przebiega jedynie w fazie skondensowanej.

Gdy w zamkniętej lub na wpół zamkniętej przestrzeni palimy masy wydzielające znaczne ilości gazów, powstaje duże ciśnienie; prędkość palenia wybitnie wzrasta i palenie może przejść w wybuch. Takie progresywne przyśpieszanie palenia, kończące się wybuchem, spotyka się najczęściej w przypadku mas chloranowych; na przykład przy paleniu masy ognia zielonego o składzie: $Ba(ClO_3)_2$ + szelak (szczegóły o przejściu palenia w wybuch patrz w rozdziale XI).

Wymiana ciepła ze środowiskiem wpływa również w pewnym stopniu na prędkość palenia mas. Im więcej ciepła wydzielanego przy paleniu zostaje przekazane do otoczenia, tym mniejsza będzie prędkość palenia mas. W związku z tym prędkość palenia mas w wąskich rurkach powinna być nieco mniejsza niż w dużych, ale ponieważ równocześnie w rurkach wąskich jest trudniejszy odpływ gazów, zostaje wskutek tego wywarte pewne ciśnienie (zwłaszcza w przypadku mas szybkopalnych) i dlatego nie zawsze obserwuje się zmniejszanie prędkości palenia. Przy bardzo małych

---

* A. Bieljajew i L. Komkowa: *Zawisimost' skorosti gorienija tiermitow ot dawlenija*, *ŻFCh*, 24, wyp. 11, str. 1302, 1950.

średnicach rurek strata ciepła do otoczenia staje się tak znaczna, że masa traci zdolność palenia.

Wielkość granicznej średnicy rurki, przy której jest jeszcze możliwe trwałe palenie się masy, zależy od szeregu czynników: temperatury początkowej, materiału i grubości ścian rurki oraz od gęstości masy.

Z reguły, im masa wydziela więcej ciepła w jednostce czasu, to jest, im intensywniej pali się, tym mniejsza jest wartość minimalnej średnicy.

W związku ze stratami ciepła do otoczenia należy rozważyć kwestię najmniejszej prędkości palenia mas. Taki proces palenia, który by miał dostatecznie małą prędkość palenia (na przykład 0,001 mm/sek), jest niemożliwy do zrealizowania w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury, dlatego że wskutek małego dopływu ciepła w jednostce czasu i stosunkowo dużej straty ciepła do otoczenia nie udaje się uzyskać owej znacznej różnicy pomiędzy temperaturą faz gazowej i skondensowanej, będącej jedną z najbardziej charakterystycznych cech procesu palenia.

Jedną z najwolniej palących się mas jest mieszanina o składzie: NH_4NO_3 — 96% i węgiel drzewny — 4%, paląca się przy ciśnieniu 1 at w temperaturze 20°C (d = 0,94 G/cm³) z prędkością u' = 0,08 mm/sek. Przyjmując (w przybliżeniu) objętość właściwą gazów tworzących się podczas palenia mieszaniny v_0 = 700 cm³/g oraz temperaturę palenia T = 900°K otrzymujemy prędkość przepływu gazów w płomieniu, a zatem i prędkość palenia:

$$u' = 0{,}008 \cdot 700 \frac{900}{293} \simeq 17 \text{ cm/sek.}$$

Liczba ta odpowiada prędkości palenia najwolniejszych palnych mieszanin gazowych.

J. Zeldowicz* stwierdza, że najmniejsza możliwa w warunkach normalnych prędkość palenia mieszaniny $CO + O_2$ powinna wynosić około 2 cm/sek.

Do obecnej chwili ani praktycznie, ani teoretycznie nie rozstrzygnięto zagadnienia katalizy przy paleniu mas pirotechnicznych.

Próby wprowadzenia do mas chloranowych ogni sygnalizacyjnych takich substancji, jak MnO_2 i innych, przyśpieszających rozkład termiczny chloranu potasowego, nie dały rezultatu; prędkość palenia mas nie uległa zwiększeniu.

---

* J. Zeldowicz: *Gorienije i dietonacija w gazach*, Moskwa, 1944.

Bardzo interesujący teoretycznie jest proces palenia (przy $p = 1$ at i $t = 20°C$) azotanu amonowego.* Proces ten łatwo daje się zrealizować przez wprowadzenie do omawianej soli 5% $K_2Cr_2O_7$ odgrywającego w tym wypadku rolę katalizatora.

Bibliografia

1. I. W. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii,* Oborongiz, Moskwa 1940.
2. P. G. Diemidow: *Osnowy gorienija wieszczestw,* Izd. MKCh RSFSR, Moskwa 1951.
3. A. A. Bajkow: *Sobr. trudow, Izd. AN SSSR,* Moskwa-Leningrad, t. II, str. 292 i 318, 1948.
4. A. F. Bieljajew i L. D. Komkowa: *Zawisimost' skorosti gorienija tiermitow ot dawlenija, ŻFCh,* 24 wyp. 11, str. 1302, 1950.
5. M. B. Rawicz: *Powierchnostnoje bezplamiennoje gorienije,* Izd. AN SSSR, Moskwa 1949.
6. O. A. Jesin, P. W. Geld: *Fiziczeskaja chimija piromietallurgiczeskich processow, czast' I.* Mietałłurgizdat, Moskwa 1950.
7. N. N. Siemienow: *Uspiechi fiziczeskich nauk,* 23, 251, 1940; Izwiestja AN SSSR. Otdielenije tiechniczeskich nauk, nr 5. str. 1708, 1953.
8. J. B. Zeldowicz: *Gorienije i dietonacija w gazach,* Izd. AN SSSR, Moskwa 1944; *ŻETF,* 12, 498, 1952.
9. A. F. Bieljajew, *ŻFCh,* **12,** 93, 1938 i **14,** wyp. 8, 1009, 1940; *Sbornik statiej po tieorii WW,* Oborongiz, Moskwa 1940, str. 21—38.
10. K. K. Andriejew: *ŻFCh,* **20** wyp. 6. 467—492, 1946.
11. A. S. Priedwoditielew: *Izw. AN SSSR,* Otd, tiechn, nauk, nr 5, str. 741, 1953.
12. J. Spice, L. Staveley: *Rozchodzenie się reakcji w układach stałych.* J. Soc. Chem. Industry, **68,** 313, 348, 1949.

---

* J. Taylor: *Ind. Chemist,* **24,** 289—96, 1948.

Rozdział XI

WŁASNOŚCI WYBUCHOWE MAS PIROTECHNICZNYCH

Większość mas pirotechnicznych powinna spalać się spokojnie i równomiernie i dlatego jest pożądane, aby takie masy miały jedynie minimalne własności wybuchowe albo też nie posiadały ich wcale.

Wyrób mas, które posiadają wielką wrażliwość na uderzenie lub tarcie, a jednocześnie znaczną prędkość rozchodzenia się fali detonacyjnej oraz znaczną wielkość siły wybuchu, nasuwa dużo trudności i niebezpieczeństw.

Znajomość własności wybuchowych mas pirotechnicznych jest konieczna, gdyż w wielu przypadkach od owych własności zależy wprowadzenie odpowiedniej metody procesu technologicznego. Własności wybuchowe mas pirotechnicznych określają: maksymalną ilość masy, która może mieścić się w budynku produkcyjnym, bezpieczne odległości pomiędzy budynkami, typ budynku i pomieszczeń produkcyjnych (grubość ścian, obecność komór wydmuchowych, rozmiary kabin, konieczność sypania wałów ochronnych itp.), wybór aparatury (typ, wymiary i załadunek mieszalników, typ pras, możliwość masowego prasowania elementów itp.).

Konieczne jest posiadanie jasnego poglądu odnośnie do warunków, w których proces palenia mas pirotechnicznych może przejść w wybuch.

W celu określenia własności wybuchowych mas pirotechnicznych należy przeprowadzić szereg prób, różniących się zasadniczo od analogicznych badań materiałów wybuchowych.

Badania materiałów wybuchowych przede wszystkim mają na celu ustalenie charakterystyki siły wybuchu, aby umożliwić porównanie ze sobą materiałów wybuchowych i określić efektywność ich działania.

Badania mas pirotechnicznych mają na celu stwierdzenie zdolności mas do wybuchu i do rozprzestrzeniania wybuchu. Dopiero wówczas, gdy zostanie ustalone, że w masie wybuch może rozchodzić się w trwały sposób, jest celowe przeprowadzenie dalszych badań; oznaczenia prędkości rozchodzenia się fali detonacyjnej oraz efektu wybuchowego.

W celu uchronienia się w różnych okolicznościach od nieznanych przedtem własności wybuchowych mas ich laboratoryjne badania na zdolność pobudzenia powinny być szczególnie ostre, tym bardziej że masy pirotechniczne w większości przypadków ulegają pobudzeniu znacznie trudniej niż zwykłe niejednorodne materiały wybuchowe.

Ostrość warunków badań wyraża się w tym, że:

1. Do próby bierze się duże ładunki mas (nie mniej niż 50—100 g).

2. Stosuje się szczególnie silny impuls początkowy (detonator dodatkowy tetrylowy o ciężarze ponad 8 g).

3. Badany ładunek umieszcza się w mocnej, wytrzymałej osłonie (rurze stalowej lub jeszcze lepiej w grubościennej osłonie ołowianej).

W praktyce badania można prowadzić w ołowianym bloku Trauzla, powiększając średnicę otworu do 40 mm. Oznaką istnienia zdolności do powstania wybuchu w masie (odważka 50 g masy w proszku) będzie znaczne (ponad 100 cm^3) rozszerzenie kanału bloku po wybuchu*.

Badanie zdolności mas do trwałego rozprzestrzeniania wybuchu powinno prowadzić się przez pobudzenie do wybuchu długich ładunków mas pirotechnicznych o średnicy ponad 40 mm i długości ponad 10—15 cm. I tutaj należy również stosować dodatkowy detonator oraz umieszczać ładunek w wytrzymałej osłonie.

O tym, czy wybuch dojdzie do drugiego końca ładunku, czy też „zgaśnie" po drodze, można sądzić na podstawie wyglądu ołowianego słupka (o średnicy 40 mm) lub też płytki z 2 mm blachy, umieszczonych na końcu ładunku.

Dla mas wykazujących zdolność trwałego przenoszenia wybuchu należy jeszcze oznaczyć prędkość detonacji według metody Dautriche'a.

Prowadząc te wszystkie badania należy jednak mieć na uwadze, że zdolność pobudzania do wybuchu i zdolność trwałego przenoszenia wybuchu wyraźnie maleją ze wzrostem gęstości mas. W zaprasowanych masach pirotechnicznych jest trudno wywołać wybuch, a nawet jeśli się to uda, to łatwo i szybko on zanika. Dlatego należy mieć na uwadze to, że przy wyrobie mas pirotechnicznych najbardziej niebezpieczne są operacje z masami jeszcze nie zaprasowanymi.

---

* A. Szidłowskij: *Wzrywczatyje smiesi wody i mietilowogo spirta z Mg i Al*, ŻPCh, XIX, wyp. 4, 37, 1946.

Należy podkreślić, że badania własności wybuchowych mas pirotechnicznych prowadzone w sposób przyjęty dla materiałów wybuchowych są mało charakterystyczne dla mas pirotechnicznych. Przeprowadzanie ich ma sens jedynie w tym przypadku, gdy jest pewność co do tego, że dana masa jest zdolna do trwałego przenoszenia wybuchu. Jak wykazuje doświadczenie, łatwo udaje się wywołać wybuch jedynie w chloranowych masach pirotechnicznych (zawierających co najmniej 60% chloranów) lub też w masach zawierających dodatek materiału wybuchowego.

Mieszaniny chloranów z magnezem i glinem dają przy wybuchu bardzo wysoką temperaturę, ale obok tego — stosunkowo niewielką ilość gazów. Tym można wyjaśnić fakty, że mieszaniny te mają mniejsze własności wybuchowe niż mieszaniny chloranów z substancjami organicznymi.

Własności wybuchowe mieszanin chloranowych podano w tablicach 38, 39, 40.

Tablica 38

Własności wybuchowe mas ognia zielonego

Skład masy %	Wydęcie bloku Trauzla (próbka 10 g masy) cm^3	Zgniot kreszera miedzianego 7 x 10,5 mm mm	Prędkość detonacji m/sek
Chloran barowy — 81, żywica akaroidowa — 19	155	2,9	1560*
Chloran potasowy — 91, nafta — 9	255	5,5	3600
Trotyl	285	—	6700

Dla mieszaniny 69% chloranu potasowego, 31% glinu — próba Hessa daje zgniot kreszera ołowianego wynoszący 7 mm.

Wprowadzenie do mas chloranowych większej ilości substancji obojętnych wyraźnie pogarsza własności wybuchowe. I tak, masy dymów zasłonowych i masy dymów sygnalizacyjnych, zawierające większą ilość małoaktywnych substancji — NH_4Cl, organiczne barwniki i stosunkowo małą ilość $KClO_3$ (nie więcej niż 40—45%), są niemal niezdolne do rozkładu wybuchowego. Również szczawiany i węglany wprowadzone w ilości 20—30% do mas chloranowych ogni sygnalizacyjnych wywołują silne działanie flegmatyzujące.

* Prędkość detonacji masy ognia zielonego: chloran barowy + szelak wynosi 2000—2500 m/sek.

Tablica 39

Własności wybuchowe mieszanin chloranu potasowego z różnymi substancjami palnymi

Substancja palna	Zawartość substancji palnej w masie %	Próba w bloku Trauzla (średnica i wysokość naboju 25 mm)		Kruszność-zgniot kreszera miedzianego 7 x 10,5 mm		Prędkość detonacji m/sek
		ilość masy g	wydęcie bloku cm^3	gęstość masy	zgniot mm	
Węgiel drzewny	25	10	220	0,9	3,8	2600
Cukier w postaci pyłu	10	13	105	1,0	niewybuch	—
Sadza	10	13	160	1,4	3,5	—
Aluminium	25	10	160	0,9	3,2	1500*

* Impulsu początkowego dostarczał proch czarny.

Tablica 40

Prędkość detonacji mieszanin chloranu potasowego z różnymi substancjami palnymi

Substancja palna	Zawartość substancji palnych w masie %	Gęstość masy	Prędkość detonacji m/sek
Węgiel drzewny	13	1,27	1620
Grafit	13	1,44	500
Siarka	28	1,36	1600

Tworzenie się produktów gazowych w wyniku reakcji zachodzących w masie jest koniecznym, ale nie wystarczającym warunkiem pobudzenia masy do wybuchu.

Dlatego bezgazowe i bardzo małogazowe* masy ($v_t \leqslant 100$ cm^3/g) praktycznie nie przejawiają własności wybuchowych albo mają je w minimalnym stopniu.

Termit żelazowo-glinowy niemal nie tworzy fazy gazowej podczas reakcji palenia i dlatego nie przejawia jakichkolwiek własności wybuchowych. Rozrzucanie cząstek palącego się termitu odbywa się za pośrednictwem znajdującego się w nim powietrza, które przy podniesieniu temperatury rozszerza się i wywołuje iskrzenie termitu.

* Mamy tu na myśli obecność fazy gazowej w temperaturze reakcji (a nie w temperaturze pokojowej).

Podczas palenia mas zapalających zawierających obok termitu inne składniki, jak azotany barowy lub potasowy oraz lepiszcza organiczne, tworzą się pewne, wprawdzie nieznaczne, ilości gazów i dlatego masy te mogą posiadać własności wybuchowe. Jednakże praktycznie niezwykle trudno jest wywołać wybuch w masach zawierających ponad 50—60% termitu żelazowo-glinowego, jak na przykład w masie angielskiej bomby zapalającej, złożonej z 50% tlenku żelazowego, 24% aluminium, 26% azotanu barowego, aby uzyskać wybuch, trzeba było stosować mocną osłonę i silny impuls początkowy (dużo materiału wybuchowego), lecz i w tych warunkach rezultat próby był niepewny.

Drugim z kolei koniecznym, ale niedostatecznym warunkiem, aby układ miał własności wybuchowe, jest wysoka egzotermiczność reakcji.

Ponieważ szybkość reakcji chemicznych zależy w dużym stopniu od temperatury, przeto reakcja rozkładu wybuchowego może mieć miejsce jedynie wtedy, gdy uzyskiwana podczas reakcji temperatura przewyższa 500—600°C.

Temu warunkowi odpowiadają niemal wszystkie masy pirotechniczne z wyjątkiem jedynie mas dymów zasłonowych, zawierających 40—50% tak mało aktywnej substancji jak NH_4Cl.

Trzecim warunkiem określającym zdolność układu do wybuchu jest jednorodność* układu — własność, którą masy pirotechniczne posiadają jedynie w bardzo nieznacznym stopniu.

W podręcznikach traktujących o teorii materiałów wybuchowych wyraźnie zaznacza się, że mieszaniny wybuchowe stałe nie zawierające materiałów łatwo przenoszących detonację — w postaci indywidualnych materiałów wybuchowych, posiadają małą kruszność i z trudem można w nich wywołać i rozprzestrzeniać proces wybuchu. Jako przykład takiej mieszaniny może służyć proch czarny. Inaczej sprawa przedstawia się z cieczami, które w roztworach tworzą jednorodne mieszaniny fizyczne o cząsteczkowym stopniu dyspersji. W tym przypadku fala detonacji przenosi się bez przeszkód. Masy pirotechniczne są jednak mieszaninami ciał stałych. Toteż mogą one mieć silnie zaznaczone własności wybuchowe jedynie wtedy, gdy znajduje się w nich materiał łatwo przenoszący wybuch (detonację), będący indywidualną substancją

---

* Jeżeli substancja palna znajduje sią w masie w postaci kawałków lub grubego proszku, to wtedy styka się ona na niewielkiej powierzchni z tlenem powietrza. Stąd wniosek: ponieważ utleniacz nie posiada dostatecznego kontaktu z substancją palną, a wymaganie jednolitości układu nie zostało zapewnione, przeto układ nie ma własności wybuchowych, chociażby przy reakcji palenia wydzielała się znaczna ilość ciepła i tworzyła się znaczna ilość produktów gazowych.

wybuchową, zdolną do egzotermicznej reakcji samorzutnego rozkładu.

Takim materiałem w masach pirotechnicznych jest chloran potasowy, którego rozkład nie wymaga dopływu ciepła z zewnątrz.

Natomiast nadchloran potasowy wymaga już do swego rozkładu pewnej, wprawdzie niewielkiej, ilości ciepła

$$2KClO_4 = 2KCl + 4O_2 - 4 \text{ kcal},$$

ale dostatecznej do tego, aby rozkład wybuchowy mas nadchloranowych zaczynał się i rozprzestrzeniał trudniej, niż to zachodzi w przypadku mas chloranowych.

Rozkład azotanów wymaga dopływu znacznej ilości ciepła

$$2KNO_3 = K_2O + N_2 + 2{,}5O_2 - 151 \text{ kcal}$$

i dlatego proces wybuchu mas z azotanami (oprócz mas z NH_4NO_3) jest trudny do wywołania, łatwy natomiast do zanikania.

Mieszaniny zawierające azotany posiadają znacznie słabsze własności wybuchowe niż mieszaniny chloranowe.

Do wywołania wybuchu mas oświetlających, złożonych z azotanu barowego jako utleniacza i pyłu lub proszku aluminiowego jako substancji palnej, potrzeba bardzo silnego impulsu początkowego.

W tablicy 41 przedstawiono dane o własnościach wybuchowych mieszanin nadchloranu potasowego i azotanu barowego z pyłem aluminiowym.

Tablica 41

Własności wybuchowe mieszanin podwójnych nadchloranu potasowego i azotanu barowego z aluminium

(W celu określenia prędkości detonacji mieszaniny były umieszczane w rurkach stalowych o średnicy 30 mm i długości 250 mm; impuls początkowy wywołany był przez spłonkę detonującą nr 8 wzmocnioną przez 10-gramową pastylkę tetrylową).

Utleniacz	Zawartość utleniacza w masie %	Wydęcie bloku Trauzla (10 g masy) cm^3	Gęstość masy	Prędkość detonacji m/sek
Nadchloran potasowy	66	172	1,2	760
Azotan barowy	73	34	1,4	niewybuch

Nieco łatwiej udaje się wywołać wybuch w masach oświetlających azotanowych zawierających magnez. Jednakże prędkość wybuchu azotanowych mas oświetlających w większości wypadków nie przewyższa 1000 m/sek; prędkość wybuchu prochu czarnego,

który można traktować jako masę pirotechniczną azotanową, nie przewyższa 400 m/sek.

Wybuch luźnych, niesprasowanych podwójnych mieszanin azotanów z magnezem lub stopem AM, użytych w większej ilości (nie mniej niż 50—100 g), wzbudza się łatwo nie tylko pod działaniem impulsu wybuchowego (spłonki pobudzającej), ale również od ognia (prochu czarnego, stopiny).

Wskutek tych własności mieszaniny tego rodzaju należy traktować jako jedne z najbardziej niebezpiecznych mas pirotechnicznych, toteż można posługiwać się nimi jedynie z dużą ostrożnością.

Dotąd rozpatrywaliśmy zachowanie się mas pirotechnicznych przy pobudzaniu ich spłonką pobudzającą lub dodatkowym detonatorem — pastylką tetrylową. Obecnie przejdziemy do rozważania zachowania się mas przy działaniu na nie innych rodzajów impulsów początkowych. Uderzenie (lub tarcie) wywarte na pewnej części powierzchni masy pirotechnicznej (jeśli nie ma warunków ułatwiających podwyższenie ciśnienia przy paleniu) wywołuje zwykle częściowy wybuch masy w tym jedynie miejscu, które podlegało działaniu mechanicznemu, natomiast pozostała masa spala się normalnie, jakby pod działaniem zwykłego impulsu cieplnego.

Trafienie pocisku o znacznej prędkości w element pirotechniczny może w wielu przypadkach wywołać zapalenie się masy, a jeżeli masa znajduje się w mocnej osłonie, może doprowadzić nawet do wybuchu.

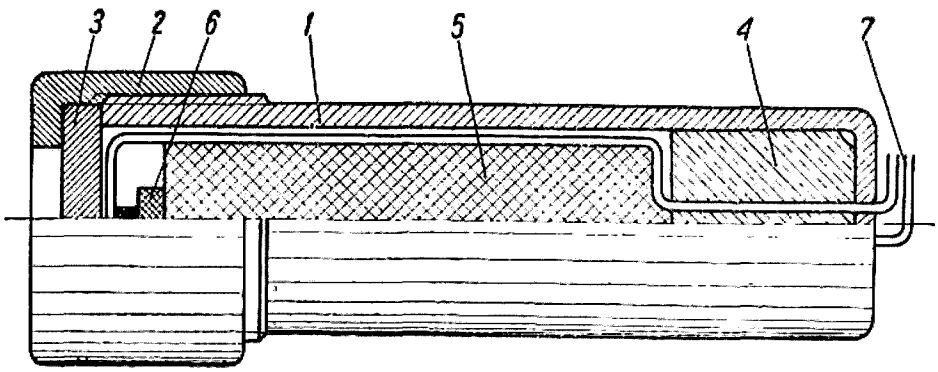
Gdy masa znajduje się w zamkniętej przestrzeni (na przykład jeżeli nastąpi jej wyfuknięcie w czasie prasowania w stalowej matrycy) oraz w tych przypadkach gdy masa jest umieszczona w bardzo wytrzymałej osłonie metalowej, narastanie ciśnienia wywołuje zwiększenie prędkości palenia, przy czym proces niejednokrotnie kończy się wybuchem nawet przy stosowaniu zwykłego impulsu ogniowego.

Podobny wzrost ciśnienia, wywołujący przejście palenia w wybuch, występuje w pewnych przypadkach przy jednoczesnym spalaniu od razu większej ilości (10 kg i więcej) luźnych, intensywnie palących się mas.

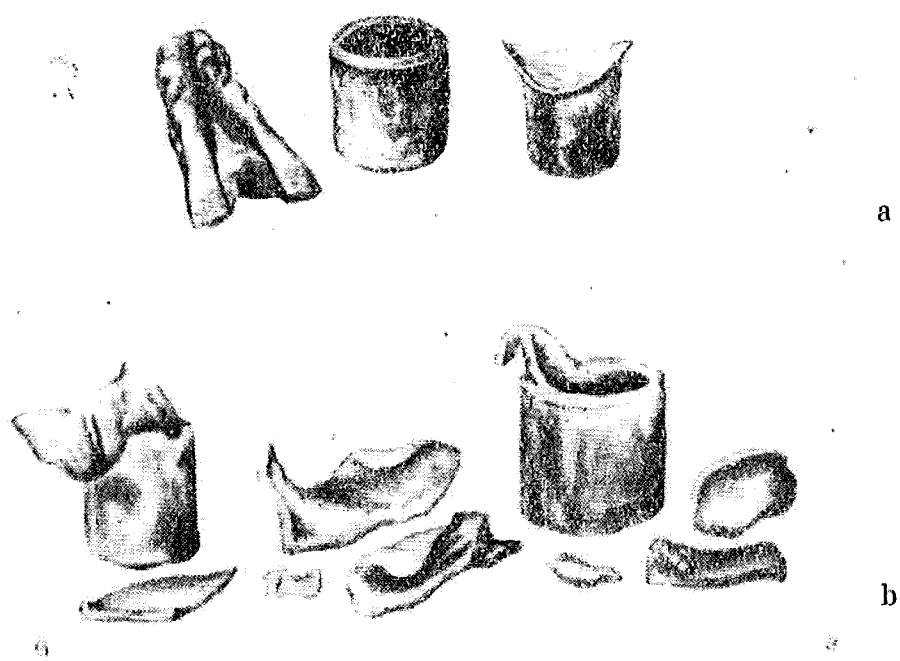
K. Andriejew zaproponował bardzo proste urządzenie do stwierdzenia możliwości przejścia w wybuch materiałów wybuchowych umieszczonych w zamkniętej przestrzeni; mocną, zamkniętą ze wszystkich stron rurkę stalową (o długości 200 mm i średnicy wewnętrznej 40 mm) napełnia się częściowo materiałem wybuchowym (50 g), który zapala się pastylką sporządzoną z masy podpało-

wej; pastylkę zapala się cienkim drucikiem rozżarzonym przez prąd elektryczny (rys. 9). Rozerwanie rurki na większą ilość odłamków (5, 6 lub więcej) wskazuje na to, że palenie przechodzi w wybuch.

Próba ta może być z powodzeniem zastosowana również do mas pirotechnicznych przy określeniu ich zdolności do przejścia z pa-



Rys. 9. Przyrząd Andriejewa do oznaczania możliwości przejścia palenia w wybuch:
1 — korpus; 2 — główka nagwintowana; 3 — krążek stalowy; 4 — gips; 5 — masa badana; 6 — pastylka zapalająca; 7 — przewody elektryczne

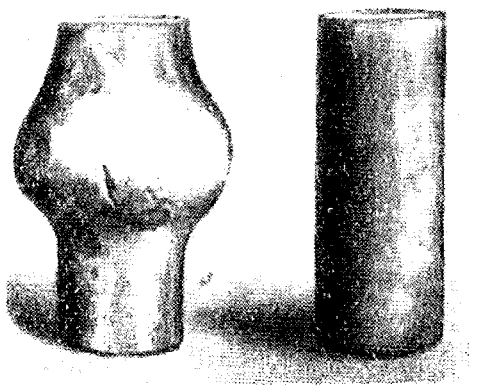


Rys. 10. Deformacja przyrządu Andriejewa po dokonaniu doświadczenia: a) przy paleniu; b) przy przejściu palenia w wybuch

lenia w wybuch przez spalenie ich w zamkniętej przestrzeni; próba może być uzupełniona ważeniem odłamków i obliczaniem średniego ciężaru odłamków. Odłamki te przedstawione są na rys. 10.

W pewnych przypadkach jest interesujące obserwowanie zachowania się masy podczas palenia jej w zamkniętej na wpół przestrzeni, to jest przy znacznym ograniczeniu możliwości odpływu gazów.

Do tego celu można albo wykorzystać stalowe rurki Andriejewa z tą zmianą, że w stalowym krążku zakrywającym rurkę wywierca się otwór o odpowiedniej średnicy (2 — 12 mm), albo też prowadzi się próbę w bloku Trauzla stosując zamiast spłonki pobudzającej niewielki ładunek prochu czarnego.



Rys. 11. Grubościenny cylinder ołowiany przed wybuchem (z prawej strony) i po wybuchu (z lewej strony). Cylinder został napełniony 50 g mieszaniny H_2O + Mg (wziętej w stosunku stechiometrycznym). Pobudzenia dokonano spłonką nr 8

Jak widać z tablicy 42, stosując ogniowy impuls początkowy otrzymuje się wydęcie bloku stanowiące około 50% wydęcia normalnego, w przypadku mas mało wrażliwych (masa 3) palenie w wybuch w ogóle nie przechodzi i wydęcia się nie obserwuje (rys. 11).

Na zakończenie należy dodać, że w pewnych przypadkach niebezpieczeństwo wybuchu grozi również przy pracy z oddzielnymi składnikami używanymi do wyrobu mas.

Tablica 42

Zależność wydęcia bloku Trauzla od charakteru impulsu początkowego (ciężar próbki 20 g)

Nr	Skład masy (masa łącznie)	Wydęcie (cm^3) przy impulsie początkowym	
		lont prochowy	spłonka nr 8
1.	Nadchloran potasowy — 85, węgiel drzewny — 15	198	318
2.	Nadchloran potasowy — 59, nitrogliceryna — 41	49	88
3.	Azotan baru — 89, nitrogliceryna — 11	0	120
4.	Trotyl prasowany	—	718

Na przykład wybuch może nastąpić w razie utworzenia się w powietrzu znacznych stężeń pyłu aluminiowego, drobnego proszku magnezowego lub stopu AM*.

Stwierdzono, że dolna granica wybuchowości pyłu aluminiowego (o rozdrobnieniu 0,1—0,3 μ) wypada przy zawartości 40 mg/l powietrza**, a proszku magnezowego — 25 mg/l***.

Również proszki metali zwilżone wodą mają w pewnych warunkach własności wybuchowe. Reakcja pomiędzy magnezem lub glinem a wodą przebiega ze znacznym wydzieleniem ciepła i utworzeniem dużej ilości gazów:

$$H_2O + Mg = MgO + H_2 + 78 \text{ kcal.}$$

W przeliczeniu na 1 g substancji reagujących wynosi to 1,86 kcal i 530 cm^3 gazów.

Z danych tych wynika, że istnieją odpowiednie warunki do powstania wybuchu. Badania autora**** wykazały, że wybuch może być zrealizowany przy zostosowaniu impulsu początkowego o odpowiedniej sile.

Brak cząsteczkowego zetknięcia się pomiędzy utleniaczem (wodą) a paliwem, czyli niejednorodność układu, prowadzi jednak do tego, że taki układ posiada wprawdzie zdolność do wytworzenia wybuchu, ale równocześnie, jak tego dowiodły doświadczenia*****, nie ma zdolności trwałego przenoszenia wybuchu.

Wybuch chloranu potasowego wykazujący znaczną siłę kruszącą może zajść jedynie wtedy, jeśli chloran posiada znaczniejsze domieszki substancji palnych.

Rozkład samoczynny chloranu potasowego przebiega z wydzieleniem gazów, ale ilość ciepła wydzielana przy rozkładzie czystej soli (bez domieszek) jest tak nieznaczna (0,08 kcal/g), że jeśli nawet przy silnym impulsie zajdzie wybuch, to jego działanie niszczące będzie nieznaczne.

---

* Wybuch grozi również w razie obecności w powietrzu znacznych stężeń pyłów innych substancji palnych, na przykład węgla, węglowodanów, sproszkowanych lepiszcz itp. Szczegóły patrz B. Dołgow i D. Lewickij: *Wzrywczatost' kamiennougolnoj pyli*, Charkow, 1933.

** R. Mason: *Ind. Eng. Chem.*, **29**, nr 6, 626—31, 1937.

*** W. Krymow: *Tiechnika biezopasnosti pri rabotie s magniewymi splawami*, Oborongiz, Moskwa 1948.

**** A. Szidłowskij, *ŻPCh*, XIX, wyp. 4. 371, 1946.

***** L. Médard: *Mém. Poudres*, **33**, 491, 1951.

Bibliografia

1. K. K. Snitko: *Tieorja wzrywczatych wieszczestw*, cz. I i II, Izd. Artill. Akademii im. F. Dzierżynskowo, Leningrad 1936.
2. N. A. Szilling: *Wzrywczatyje wieszczestwa i snarjażenie bojepripasow*, Oborongiz, Moskwa 1946.
3. I. F. Blinow: *Chloratnyje i pierchloratnyje wzrywczatyje wieszczestwa*, Oborongiz, Moskwa 1941.
4. A. F. Bieljajew i A. B. Nałbandjan: *K woprosu o wzrywczatych swojstwach biezgazowych sistiem*, DAN SSSR 46, wyp. 3, str. 113, 1945.
5. A. Langhans: *Nieożidannyje wzrywy. Z. Schiess. u. Spr.* 1930.
6. F. Lentze, Zellen i Konen: *Izgotowlenije i swojstwa zażigatielnych, oswietitielnych i udarnych sostawow, Z. Schiess, u. Spr.* 1932—1933.

Rozdział XII

STAŁOŚĆ CHEMICZNA MAS PIROTECHNICZNYCH I METODY JEJ OZNACZANIA

§ 1. ZMIANY ZACHODZĄCE W MASACH PODCZAS PRZECHOWYWANIA

Przy przechowywaniu mas pirotechnicznych zachodzą w nich określone zmiany fizyczne i chemiczne. Zmiany te w niektórych przypadkach są na tyle istotne, że czynią masę nieodpowiednią do użycia, a niekiedy nawet niebezpieczną w użyciu. Dlatego w każdym oddzielnym przypadku należy ustalić charakter tych zmian, a także wpływ okazywany przez różne czynniki na szybkość rozkładu.

W wyniku tych badań powinny być ustalone warunki przechowywania, w których proces rozkładu przebiega w minimalnym stopniu, a także ustalone dozwolone okresy przechowywania poszczególnych postaci mas pirotechnicznych.

Zmiany fizyczne zachodzące w masie przy jej przechowywaniu polegają zwykle na zwilgoceniu. Jednocześnie zachodzi częściowe rozpuszczenie składników, zmiana gęstości i kształtu zaprasowanego elementu, jego pękanie, wykrystalizowanie soli na powierzchni elementu i zmiana barwy.

Rzadziej powodem deformacji elementu bywają przyczyny mechaniczne lub zmiana temperatury w otaczającym środowisku.

Specjalnie należy podkreślić zmiany powstające w składzie mas wywołane wysublimowaniem (rzadziej — odparowaniem) składników lotnych masy (np. sublimacja sześciochloroetanu, sześciochlorobenzenu, odparowanie resztek alkoholu etylowego itp.).

Higroskopijność masy zależy głównie od higroskopijności składników, a także od gęstości i stanu powierzchni masy podlegającej działaniu wilgotnego powietrza. Zasadniczo masy w postaci zaprasowanej są znacznie mniej higroskopijne niż w postaci luźnej. Higroskopijność mas przy zachowaniu pozostałych warunków zwiększa się ze wzrostem stopnia rozdrobnienia.

W celu uchronienia masy od wchłaniania przez nią wilgoci powietrza, w tych przypadkach gdy nie jest możliwa całkowita her-

metyzacja wyrobu, cząstki masy lub składników pokrywa się warstwą ochronną jakiejś plastycznej substancji organicznej. Najczęściej stosuje się tutaj pokost, olej rycynowy, parafinę, wazelinę oraz lakiery wytworzone na podstawie sztucznych i naturalnych żywic.

Ochronne działanie żywic użytych jako lepiszcza szczególnie wyraźnie ujawnia się przy wprowadzeniu ich do masy w postaci lakierów; żywice suche w proszku znacznie gorzej chronią masę od wilgoci.

Zmiany chemiczne zachodzące w masach mogą być bardzo różnorodne, co wynika z nadzwyczaj licznego asortymentu składników i z wielkiej ilości mas o różnym składzie. Można jednak podać ogólne wskazówki; na przykład w wielu masach pirotechnicznych znajduje się sproszkowany magnez lub glin. Rozkład mas zawierających te składniki może być wywołany ich zdolnością do wilgotnienia oraz reakcją składników z wodą:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2,$$

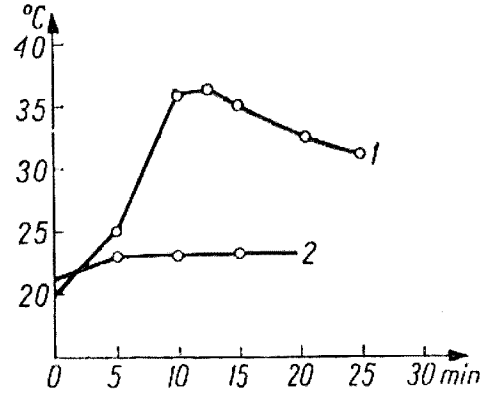
$$Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 1{,}5H_2.$$

W temperaturze pokojowej reakcja magnezu z wodą przebiega znacznie energiczniej niż reakcja glinu z wodą. Proszek glinowy (albo pył) utlenia się zwykle na powierzchni, a od dalszej korozji chroni go utworzona na jego powierzchni ścisła, odporna chemicznie warstewka tlenku. Natomiast warstewka tlenku magnezu jest porowata i niewytrzymała, toteż niedostatecznie zabezpiecza metal przed dalszą korozją.

Na rysunku 12 podano wykres wskazujący podwyższanie się temperatury podczas dodawania 10% wody do proszku aluminiowego lub magnezowego.

Utlenianie wodą proszku aluminiowego lub magnezowego przebiega szybciej wówczas, gdy są one zmieszane z energicznymi utleniaczami: azotanami, chloranami, nadchloranami i innymi.

Działanie proszku metalu na wodę zachodzi ze znacznym wydzieleniem ciepła, a nawet przy zwilżaniu mieszaniny utleniacza z proszkami metali następuje silne rozgrzanie masy, które niekiedy może doprowadzić do jej samozapalenia.



Rys. 12. Wzrost temperatury proszków metalicznych po dodaniu do nich wody:
1 — proszek magnezu + 10% wody; 2 — proszek aluminium + 10% wody

Ustalono, że w mieszaninach magnezu i aluminium z azotanami w obecności wilgoci utlenieniu metali towarzyszy redukcja azotanów do amoniaku.

Oto reakcje przebiegające w wilgotnej mieszaninie:

$$8Mg + 16H_2O = 8Mg(OH)_2 + 8H_2$$

$$+ \quad Ba(NO_3)_2 + 8H_2 = Ba(OH)_2 + 4H_2O + 2NH_3$$

$$Ba(NO_3)_2 + 8Mg + 12H_2O = Ba(OH)_2 + 2NH_3 + 8Mg(OH)_2$$

W mieszaninach azotanów z aluminium może również zachodzić reakcja pomiędzy wodorotlenkiem glinu a produktami rozkładu utleniacza; wytwarza się przy tym glinian:

$$3NaNO_3 + 8Al + 18H_2O = 3NaOH + 8Al(OH)_3 + 3NH_3$$

$$+ \quad 3NaOH + 3Al(OH)_3 = 3NaAlO_2 + 6H_2O$$

$$3NaNO_3 + 8Al + 12H_2O = 3NaAlO_2 + 5Al(OH)_3 + 3NH_3$$

Stałość mas azotanowych zawierających proszki metali zależy w znacznym stopniu od obecności wilgoci w masie, a zatem od higroskopijności utleniacza. Stąd można wyciągnąć wniosek, że najmniejsze zmiany chemiczne będą zachodziły w masach, które zawierają jako utleniacz azotan barowy.

Masy zawierające aluminium są bardziej stałe chemicznie niż odpowiednie masy z proszkiem magnezowym. Ten stan rzeczy zazwyczaj odnosi się również i do tego przypadku, gdy magnez jest w postaci grubego proszku, a aluminium w postaci drobniutkiego pyłu.

Jak wskazano poprzednio, obecność organicznego lepiszcza utrudnia znacznie dostęp wilgoci do cząstek masy. Dlatego masy oświetlające i smugowe z lepiszczami organicznymi będą bardziej stałe niż odpowiednie masy podwójne fotobłyskowe.

Dodanie siarki do mieszaniny saletry barowej z proszkiem lub pyłem aluminiowym nie zmniejsza stałości chemicznej tych mieszanin. Według danych z literatury aluminium nie reaguje z siarką nawet wtedy, gdy siarka jest w postaci stopionej: tworzenie Al_2S_3 zachodzi dopiero w temperaturach nie niższych od 500—600°C.

Mieszaniny złożone z saletry barowej, aluminium i siarki należą do liczby najbardziej stałych chemicznie mas pirotechnicznych.

Mieszaniny siarki z magnezem są niestałe chemicznie*.

D. Mendelejew** badał wpływ dużych ciśnień na zdolność łą-

* F. Matjukiewicz, A. Ordyński: *Artillerijskij Żurnał*, nr 6, str. 619 i nr 8, str. 800 (1888).

** D. I. Mendelejew: *Osnowy chimii*, gł. 20. P. M. Isakow: *Kaczestwiennyj analiz rud i minieralow metodom rastiranija poroszkow*, Gosgieolizdat, Moskwa 1953.

czenia się siarki z innymi ciałami stałymi. Według niego przy ciśnieniu 6000 at siarka zdolna jest łączyć się z wieloma metalami już w temperaturze pokojowej.

Przy zwilżaniu mieszaniny magnezu z siarką tworzy się siarczek magnezowy reagujący z wodą:

$$MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Mieszaniny azotanów zawierające równocześnie proszki magnezu i aluminium są bardziej wrażliwe na działanie wilgoci niż analogiczne masy z jednym tylko z wymienionych metali. I tak, przy zwilżaniu wodą mas zawierających proszki obydwu metali masy te rozgrzewają się bardziej niż masy zawierające tylko magnez. Zjawisko to objaśnić można tym, że w wilgotnej masie tworzą się mikroskopijne ogniwa (metal — roztwór soli — drugi metal), które znacznie przyśpieszają korozję magnezu.

Masy zawierające proszki stopu magnezu z aluminium są chemicznie bardziej stałe niż masy zawierające mieszaniny proszków obu metali z tego powodu, że cząstki stopu pokrywają się ochronną warstewką tlenku glinu.

Wilgotna mieszanina azotanu ołowiawego z magnezem jest niestała chemicznie, gdyż pomiędzy składnikami przebiega reakcja:

$$Pb(NO_3)_2 + Mg = Pb + Mg(NO_3)_2.$$

Co do mieszaniny $Pb(NO_3)_2$ + Al istnieją dane, że glin w roztworze azotanu ołowiawego pokrywa się warstewką zasadowego azotanu ołowiawego, chroniącą glin od dalszego działania roztworu.

Mieszanina chloranu potasowego z proszkiem magnezowym, przechowywana w wilgotnej atmosferze, wykazuje znaczne zmiany chemiczne, a więc nie może być w tych warunkach długo przechowywana.

Nie jest wyjaśnione, jak przebiega reakcja pomiędzy chloranem potasowym i magnezem. Jest możliwe, że szybkie utlenianie magnezu w tych mieszaninach zależy od katalitycznego działania utleniacza. Założenie to staje się tym bardziej prawdopodobne, jeśli się weźmie pod uwagę, że chloran potasowy jest mało higroskopijny, a więc nie może przewodzić wilgoci do magnezu.

Natomiast mieszanina chloranu potasowego z aluminium, stosowana w celu uzyskania efektów dźwiękowych, jest znacznie bardziej stała od omówionej poprzednio mieszaniny chloranu z magnezem.

Według danych z literatury, mieszaniny proszków metali z nadmanganianem potasowym są mniej stałe chemicznie niż mieszaniny metali z chloranem i nadchloranem potasowym.

Omawiając stałość mieszaniny nadtlenku barowego z proszkami metali należy zauważyć, że bezwodny nadtlenek barowy wobec

wody łatwo hydrolizuje i tworzy $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Sam nadtlenek barowy w temperaturze pokojowej jedynie nieznacznie zostaje rozłożony przez wodę.

Stała równowagi reakcji:

$$BaO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + 2OH' + H_2O_2$$

wynosi* $K = 18 \cdot 10^{-12}$ (w 0°C).

W przypadku gdy wilgotny nadtlenek barowy jest zmieszany z proszkiem aluminiowym, to jony OH' zostają zużyte przez ochronną warstewkę tlenku utworzoną na aluminium, równowaga reakcji przesuwa się w prawo, a proces rozkładu przebiega bardzo energicznie.

Próby przeprowadzone przez autora wykazały, że w mieszaninie aluminium z nadtlenkiem barowym, po zwilżeniu, podnosi się temperatura do 60, a nawet 100°C (w zależności od rodzaju aluminium).

Termit żelazowo-glinowy i inne termity są bardzo stałe chemicznie. Zawarty w nich utleniacz Fe_3O_4 nie jest skłonny do rozkładu w niskich temperaturach. Do wyrobu termitów stosuje się gruby proszek aluminiowy, bardzo trudno reagujący z wilgocią, co również wpływa korzystnie na stałość masy.

Do mas zawierających proszek magnezu nie należy wprowadzać soli amonowych, a szczególnie chlorku lub azotanu amonowego, gdyż przy zwilżeniu roztwory tych soli reagują z wodorotlenkiem magnezowym pokrywającym cząstki proszku metalu i w ten sposób przyśpieszają proces reakcji między magnezem i wodą.

$$Mg(OH)_{2(\text{stały})} \rightleftarrows Mg(OH)_2 \rightleftarrows \left.\begin{matrix} Mg^{\cdot\cdot} + 2OH' \\ 2\,Cl' + 2NH_4^{\cdot} \end{matrix}\right\} \rightleftarrows 2\,NH_4OH.$$

W obecności nadmiaru chlorku amonowego jony OH' łączą się z jonami $NH_4^{\cdot}$, tworząc niezdysocjowane cząsteczki wodorotlenku amonowego i równowaga pierwszej reakcji przesuwa się w prawo, prowadząc do powstania nowych jonów OH'. W ten sposób, przy dostatecznym stężeniu chlorku amonowego, cała ilość wodorotlenku magnezowego może przejść do roztworu.

Sumaryczne równanie reakcji między NH_4Cl i magnezem w obecności wody można wyrazić następująco:

$$2NH_4Cl + Mg + 2H_2O = MgCl_2 + 2NH_4OH + H_2.$$

Przy rozpatrywaniu podobnych reakcji należy pamiętać również o hydrolizie soli amonowych, w związku z czym należy unikać wprowadzania do mas zawierających magnez tych soli, których wodne roztwory mają odczyn kwaśny wskutek hydrolizy.

---

* Luiz i Rendall: *Termodynamika*, *ONTI*, 1936, str. 413.

W wodnym roztworze chlorku potasowego o odczynie obojętnym korozja magnezu postępuje nieco szybciej niż w czystej wodzie, ale znacznie wolniej niż w roztworach soli amonowych.

Roztwór wodorotlenku barowego, który wytwarza się podczas rozkładu mas zawierających azotan barowy, wywiera działanie stabilizujące na magnez, gdyż wskutek obecności w roztworze jonów OH' zmniejsza się rozpuszczalność wodorotlenku magnezowego.

Obecność soli amonowych w masach z aluminium nie ma widocznego wpływu na korozję metalu. Proszek aluminiowy szybko ulega korozji pod wpływem roztworów alkalicznych. A więc roztwór wodorotlenku barowego działa silnie żrąco na aluminium.

Korozja proszku aluminium postępuje znacznie szybciej w razie obecności w masie miedzi, a szczególnie rtęci, jak również w obecności rozpuszczalnych soli tych metali. Dodawanie do masy aluminiowej soli tych metali jest więc niedopuszczalne.

Reakcja pomiędzy proszkami metali (cynkiem i glinem) i nierozpuszczalnymi w wodzie związkami chloroorganicznymi (np. sześciochloroetanem) zostaje znacznie ułatwione wtedy, gdy istnieje możliwość utworzenia choćby częściowo roztworów tych substancji. Z tego powodu w pobranych mieszaninach należy unikać stosowania rozpuszczalników organicznych.

Masy zawierające proszek żelaza metalicznego w większości przypadków są niestałe chemicznie, gdyż proces utleniania żelaza następuje niezwykle szybko w razie obecności wilgoci. Dlatego w masach ogni sztucznych przed wprowadzeniem opiłków żelaznych oksyduje się je gorącym olejem lnianym.*

Wprowadzenie wilgoci do mas nie zawierających proszków metali nie powoduje szczególnych zmian chemicznych. Wyjątek stanowią te masy, w których znajdują się dwie rozpuszczalne sole, mogące reagować między sobą z utworzeniem osadów. Przykładem takiego niepożądanego układu dwu reagujących ze sobą soli jest masa ognia żółtego, w której skład wchodzi mieszanina azotanu barowego z siarczkiem, węglanem lub szczawianem sodowym. Po zwilżeniu mieszanin tego rodzaju następuje reakcja podwójnej wymiany prowadząca do utworzenia trudno rozpuszczalnej soli barowej:

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 + 2NaNO_3.$$

Tworząca się w wyniku tej reakcji higroskopijna sól — $NaNO_3$ sprzyja dalszemu wilgotnieniu masy, wskutek czego w tworzącym się roztworze reakcja może być doprowadzona do końca.

* W. Sołodownikow: *Pirotiechnika*, Moskwa 1938, str. 45.

W masach ogni sygnalizacyjnych nie zawierających ani proszków metali, ani soli higroskopijnych (ani soli zdolnych do podwójnej wymiany) nie obserwuje się zwykle przy przechowywaniu istotnych zmian fizycznych lub chemicznych. Przykładem tego rodzaju bardzo stałej masy może być masa ognia czerwonego składająca się z chloranu potasowego, węglanu strontowego i szelaku.

Masy dymów sygnalizacyjnych złożone z chloranu potasowego, cukru lub skrobi i z barwnika organicznego są dość higroskopijne, jednakże w czasie przechowywania nie obserwuje się w nich istotnych zmian chemicznych. Obserwacja ta jest słuszna w wielu przypadkach również i dla mas dymów zasłonowych nie zawierających proszków metali.

Przy zwilżaniu mas dymów zasłonowych, zawierających obok chloranu potasowego substancję dymotwórczą w postaci chlorku amonowego, możliwa jest teoretycznie reakcja podwójnej wymiany:

$$KClO_3 + NH_4Cl = KCl + NH_4ClO_3,$$

podczas której mógłby się wytworzyć chloran amonowy zdolny do samorzutnego rozkładu, a nawet do wybuchu (przy nieznacznym podwyższeniu temperatury w granicach od 30 do 60°C). Jednakże praktyka wykazuje, że masy dymów zasłonowych, zawierające obok chlorku amonowego i chloranu potasowego znaczną ilość naftalenu, antracenu lub fenantrenu (masa Jerszowa), są dość stałe przy przechowywaniu.* W masach podobnych do mas Jerszowa nie obserwowano dotąd wypadku samozapalenia.

Z uwagi na niebezpieczeństwo wynikające z możliwości powstania reakcji podwójnej wymiany z utworzeniem chloranu amonowego niedopuszczalne jest wprowadzanie azotanu amonowego do mas chloranowych.** Według danych z literatury stechiometryczna mieszanina chloranu potasowego z azotanem amonowym wybucha już w temperaturze 120°C.

Reakcja tworzenia się chloranu amonowego bywa niekiedy wykorzystywana do tworzenia mas zapalających się pod wpływem niewielkiej ilości wody. I tak, jeśli do masy o składzie $KClO_3$ 50%, NH_4NO_3 20%, $CuSO_4$ bezwodny 10%, Mg 20% (patent włoski 446010, z 1949 r.) wprowadzić wodę, to reakcja egzotermiczna przebiega w następujący sposób:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

i

$$CuSO_4 + Mg = MgSO_4 + Cu,$$

---

* J. Wejcer i G. Łuczinskij: *Chimja i fizika maskirujuszczich dymow*, 1938, str. 160.

** Jung: *O możliwości samozapłonu mas chloranowych. Z. Schiess, u. Spreng.* 1913; „Jednoczesne użycie saletry amonowej i chloranów jest niedopuszczalne również w materiałach wybuchowych".

przy czym podwyższa się znacznie temperatura masy, a zachodząca w roztworze reakcja podwójnej wymiany:

$$KClO_3 + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_4ClO_3$$

prowadzi do wytworzenia się chloranu amonowego inicjującego zapalenie masy.

Mieszaniny chloranów z siarką są bardzo niestale chemicznie i zdolne w niektórych przypadkach do samozapalenia się; mas tych nie można stosować do elaboracji środków przeznaczonych do długiego przechowywania. Szczególnie łatwo następuje samozapalenie się mieszaniny $KClO_3$ + S wówczas, gdy siarka zawiera ślady kwasu siarkowego. Dodatek do takich mas węglanów (na przykład $CaCO_3$) zobojętniających ślady kwasów zmniejsza (ale nie usuwa całkowicie) możliwość samozapalenia.

Niezwykle szybko następuje samozapalenie się mieszaniny gliceryny z delikatnie zmielonym nadmanganianem potasu. Zapłon następuje po upływie 10—20 sek od zmieszania składników.*

Mieszanina chloranu potasowego z fosforem czerwonym jest, jak już wskazywaliśmy, tak wrażliwa, że wybucha przy lekkim rozcieraniu korkiem gumowym.

Szybkość utleniania czystego fosforu czerwonego rośnie z podwyższeniem temperatury środowiska; utlenianie fosforu czerwonego można opóźnić przez pokrycie jego cząstek lakierem szelakowym.

§ 2. METODY OZNACZANIA HIGROSKOPIJNOŚCI I STAŁOŚCI MAS PIROTECHNICZNYCH

W zwykłych warunkach przechowywania, to znaczy przy przechowywaniu w niemal hermetycznym opakowaniu, przy średniej wilgotności powietrza i temperaturze odpowiadającej klimatowi danej miejscowości** wilgotnienie mas postępuje bardzo powoli; w tych warunkach również powoli zachodzą procesy chemiczne rozkładu mas.

Dostrzegalne zmiany chemiczne przy przechowywaniu stałych mas pirotechnicznych obserwuje się w tych warunkach dopiero po upływie wielu lat. Aby móc szybko wywołać te zmiany sztucznie lub w warunkach laboratoryjnych, masę przechowuje się w ciągu pewnego okresu czasu w warunkach wilgotnych i niejednokrotnie przy podwyższonej temperaturze.

---

* P. Diemidow: *Osnowy gorienja wieszczestw*, 1951, str. 139.

** Mamy tu na uwadze suchy, nie ogrzewany magazyn.

Przez nazwę „próba na stałość chemiczną mas pirotechnicznych" rozumie się zwykle przetrzymywanie mas w sztucznie stworzonych „trudnych warunkach" i badanie zmian zachodzących w masie (przez ważenie, analizę, mierzenie ciśnienia nad masą itp.).

Niezwykle trudno jest ustalić zasady dotyczące charakteru i wielkości zmian zachodzących w masach pirotechnicznych w zależności od zmian warunków przechowywania. Nie jest możliwe przewidzieć, po upływie jakiego czasu zajdą w masie pirotechnicznej przy przechowywaniu w zwykłych warunkach magazynowych te zmiany, które zaszły w bardzo krótkim czasie podczas badania mas na stałość chemiczną.

Z reguły zmiany chemiczne obserwowane w próbie na stałość pewnej masy porównuje się ze zmianami, które zachodzą w masie przechowywanej w warunkach magazynowych w ciągu szeregu lat. Badaną masę uznaje się jako chemicznie stałą i kieruje się do produkcji, jeśli zmiany zaobserwowane po przeprowadzeniu próby na stałość nie są większe od zmian w masie sprawdzanej w praktyce.

Ostateczne wnioski odnośnie do stałości chemicznej masy można jednak wydać dopiero na podstawie obserwacji po czasie długotrwałego przechowywania w typowych warunkach.

Badania mas na higroskopijność przeprowadza się zwykle w higrostatach, czyli w aparatach, w których utrzymuje się stałą wilgotność powietrza. Najczęściej stosuje się w tym przypadku eksykator, na którego dno nalewa się wodę lub nasycony roztwór soli. Badaną masę ustawia się w otwartym naczyniu na podstawce eksykatora.

Istotną wadą higrostatu jest to, że w zależności od zmian temperatury otoczenia zmienia się wilgotność absolutna wewnątrz przyrządu w dość szerokich granicach. W rzeczywistości niezmienna pozostaje jedynie wilgotność względna. Dokładniejsze warunki badania uzyskuje się przez wstawienie eksykatora do termostatu.

W celu uzyskania określonej wilgotności powietrza wewnątrz eksykatora na jego dno nalewa się albo wodę (100% wilgotności względnej), albo roztwór soli.

Wilgotność względna nad nasyconym roztworem azotanu potasowego w temperaturze 20°C wynosi 92,5%, a nad nasyconym roztworem chlorku sodowego — 77,5%.

Jeżeli masa badana na higroskopijność jest w stanie sproszkowanym,* to na podstawce eksykatora umieszcza się otwarte naczynie z określoną odważką masy (na przykład 10 g).

---

* Niekiedy bada się w ten sposób gwiazdki, pochodnie, a nawet całe środki pirotechniczne.

Przy badaniach porównawczych konieczne jest zachowanie stałej powierzchni nawilżania (należy używać krystalizatorów o określonych wymiarach) oraz stałej wysokości warstwy masy; stąd średnica krystalizatorów przy odważce 10 g nie powinna być mniejsza od 50 mm.

W czasie badania waży się masę okresowo (po upływie 24 godzin, po 5 i 10 dniach). Czas badania masy na higroskopijność, w tym przypadku gdy badanie przeprowadza się w temperaturze pokojowej (20°C), wynosi zwykle 10 dni (niekiedy i dłużej). Po skończonej próbie sporządza się wykres (patrz rys. 13) zmian ciężaru masy w zależności od czasu jej przechowywania w eksykatorze. Na osi x odkłada się czas przechowywania masy w eksykatorze w dobach, a na osi y — procent przyrostu ciężaru.

Istnieją normy określające dopuszczalne zwiększenie ciężaru masy po 10 dniach przechowywania w higrostacie w temperaturze 20°C i przy 100-procentowej wilgotności względnej; wynik badania uważa się za całkowicie zadowalający, jeżeli zwiększenie ciężaru nie przewyższa 2%.

Dla prochu czarnego zwiększenie ciężaru masy przy przechowywaniu w przeciągu doby w temperaturze pokojowej i przy 92,5% wilgotności względnej nie powinno przewyższać 1,75%.

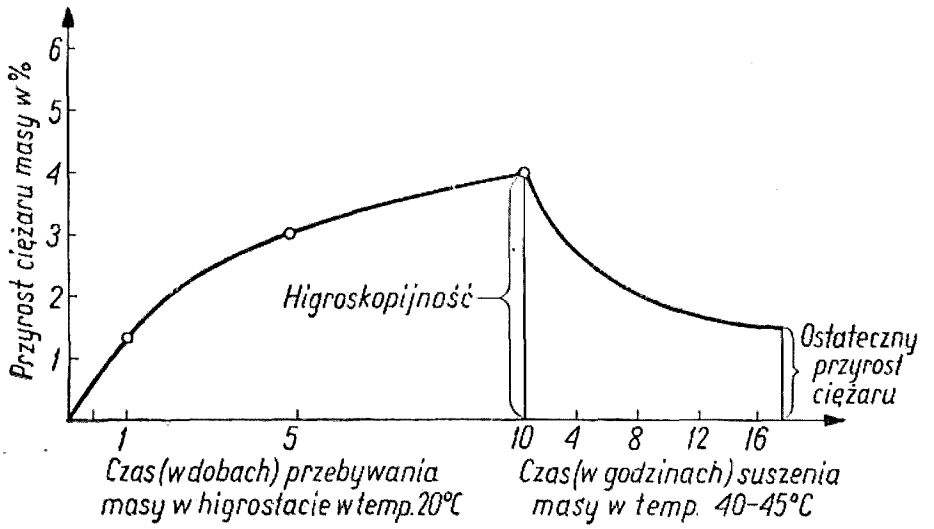
Stałość chemiczna mas pirotechnicznych może być oznaczona w rozmaity sposób. Większość przyjętych obecnie metod badania na stałość chemiczną polega na obserwacji działania wilgoci na masę pirotechniczną.

W niektórych przypadkach w celu oznaczenia stałości chemicznej mas zawierających proszki metali mierzy się temperaturę wewnątrz zwilżonej masy i sporządza wykres zmian temperatury w czasie, podobny do wykresu przedstawionego na rysunku 12. Próba ta opracowana przez S. Panikowa otrzymała nazwę „próby przez zwilżanie".

Najprostszą próbę na stałość chemiczną opracował N. F. Us. Próba polega na przetrzymywaniu masy w higrostacie w temperaturze 20°C i w określonej dostatecznej wilgotności w ciągu 10 dni; następnie masę suszy się w temperaturze 40—45°C i analizuje zachodzące w masie zmiany (całkowita analiza masy lub oznaczenie poszczególnych składników).

Ponieważ pełna analiza masy wymaga z reguły dłuższego czasu, przeto często, gdy ma się do czynienia z masami zawierającymi proszki metali, poprzestaje się na oznaczeniu zawartości czynnego metalu.

Ponieważ ciężar proszków metali po utlenieniu ich znacznie wzrasta wskutek obecności wody, przeto masa po wysuszeniu nie posiada pierwotnego ciężaru. Dlatego o stałości technicznej wielu mas oświetlających i im pokrewnych sądzi się na podstawie zwiększenia ciężaru masy, bez przeprowadzania analizy chemicznej (rys. 13).



Rys. 13. Zmiana ciężaru masy pirotechnicznej w miarę nawilżania i następnego suszenia

Bardzo rzadko stosuje się metodę kontroli stałości chemicznej mas polegającą na pomiarze ciśnienia produktów gazowych rozkładu mas. Metoda ta nie może być uznana za odpowiednią dla mas polegającą na pomiarze ciśnienia produktów gazowych rozdzie wielu mas pirotechnicznych może częściowo zużywać się na redukcję utleniaczy (azotanów i innych).

§ 3. ZMNIEJSZENIE EFEKTYWNOŚCI MAS PRZY PRZECHOWYWANIU

Zwilgotnienie mas prowadzi zwykle do zmniejszenia efektu specjalnego. Wilgotne masy palą się wolniej, a przy paleniu dają niższą temperaturę i wypromieniowują mniejszą ilość światła. Mniejsza „aktywność" metali wynikająca z procesu rozkładu mas oświetlających, smugowych i innych prowadzi do takich samych wyników. W pewnych przypadkach masy wilgotne lub rozłożone w ogóle nie dają się zapalić.

. Zmniejszenie efektu specjalnego masy oświetlającej w zależności od zmniejszenia się aktywności metalu ilustrują dane znajdujące się w tablicy 43.

Tablica 43

Efektywność masy o składzie: 64% $(BaNO_3)_2$, 24% Mg, 12% iditolu

Aktywność proszku metalu %	Światłość w kandelach	Czas palenia sek
95	56 000	5,6
88	35 000	6,4

Z tych względów dla mas pirotechnicznych i dla środków pirotechnicznych ustala się maksymalne czasy przechowywania. Czasy te, w zależności od składu masy i stopnia hermetyzacji środka pirotechnicznego, mogą zmieniać się od jednego lub dwu lat do kilkudziesięciu lat.

Za normalny okres przechowywania uważany jest okres przekraczający 10 lat.

Jednymi z najbardziej stałych mas, dla których można wyznaczać bardzo długie okresy przechowywania, są masy ogni sygnalizacyjnych, nie zawierające proszków metali. Spośród mas oświetlających i zapalających najbardziej stałe są te, które zawierają aluminium jako zasadniczą substancję palną i azotan barowy jako podstawowy utleniacz.

Dodatek magnezu do tych mas znacznie zmniejsza ich stałość chemiczną i skraca dopuszczalny okres przechowywania. Ponieważ masy znajdujące się w postaci sproszkowanej są bardziej wrażliwe na działanie wilgoci niż masy sprasowane, dlatego dla mas fotobłyskowych należy przyjmować mniejszy dopuszczalny okres przechowywania niż w innych rodzajach mas.

Przy całkowitej hermetyzacji środków pirotechnicznych ich dopuszczalny okres przechowywania w większości przypadków może być wyrażony w dziesiątkach lat.

Czasami po upływie dopuszczalnego okresu przechowywania można prowadzić oznaczenia na efektywność mas i na ich stałość chemiczną. Przy zadowalających wynikach prób dopuszczalny okres przechowywania może być odpowiednio przedłużony.

Bibliografia

1. J. R. Evans: *Korrozja, passiwnost' i zaszczita mietallow,* GNTI, Moskwa 1941.
2. M. A. Timonow: *Zaszczita magniewych splawow ot korrozii, statja w sbornikie „Litie magniewych splawow"*, Oborongiz, Moskwa 1952, str. 239—253.
3. B. W. Niekrasow: *Kurs obszczej chimii*, GNTI, Moskwa — Leningrad 1952.
4. A. Ordynskij: *Pirotiechniczeskije zamietki. Artilleryjskij żurnal,* nr 6, str. 619, nr 7, str. 721 (1888).
5. A. Langhans: *Oswietitielnyje sostawy,* statja w sbornikie *„Pirotiechnija"* Izd. GAU RKKA, Moskwa 1933.
6. H. Faber: *Military Pyrotechnics*, Washington 1919.
7. L. Gmelin's: *Handbuch der anorganische Chemie,* Berlin 1931, nr 35, Aluminium, Teil A, nr 27, Magnesium, Teil A.

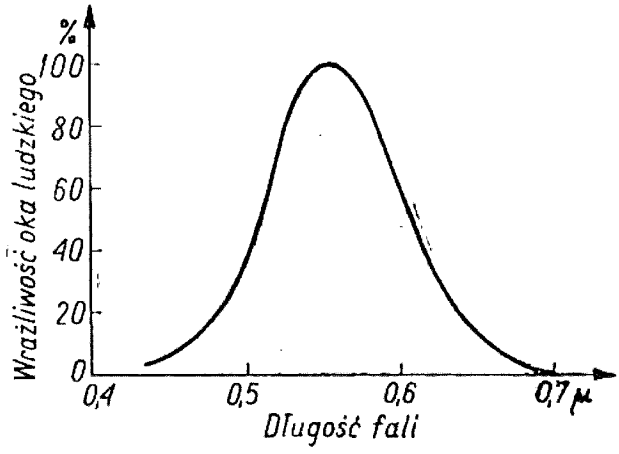
Rozdział XIII

MASY OŚWIETLAJĄCE*

§ 1. WARUNKI STAWIANE MASOM OŚWIETLAJĄCYM

Oprócz wymagań ogólnych, wymienionych w pierwszej części książki, masom oświetlającym należy postawić następujące wymagania specjalne:

1. Podczas palenia jednostki wagowej masy oświetlającej powinna wydzielać się maksymalna ilość energii świetlnej (mierzonej w lumenosekundach). Wypromieniowane światło powinno być nie tylko wyraźne, ale też mieć prawidłową barwę. W celu uzyskania tego należy zastosować promieniowanie nie monochromatyczne, lecz zawierające energię świetlną wszystkich części widma. Idealne byłoby takie światło, które by miało intensywność barw zbliżoną do promieniowania słonecznego, do którego przywykło i przystosowało się oko ludzkie. Wrażliwość oka ludzkiego na światło różnej długości fali podano na rysunku 14.



Rys. 14. Wykres wrażliwości oka ludzkiego w zależności od długości fali

2. Prędkość liniowa palenia zaprasowanych mas oświetlających powinna wynosić kilka milimetrów na sekundę.

W dużych elementach oświetlających (pochodnie bomb i pocisków oświetlających) posługujemy się zwykle masami mającymi

* Odpowiednie informacje o technice świetlnej można znaleźć w książkach B. Fiedorowa: *Obszczij kurs swieto-tiechniki*, Moskwa 1944, M. Epanieszników i M. Sokołow: *Elektriczeskoje oswieszczenije*, Moskwa — Leningrad 1950.

prędkość palenia w stanie sprasowanym nie większą niż 1—2 mm/sek, w małych elementach (gwiazdki nabojów sygnalizacyjnych 26 mm i granatów karabinowych) — masami o prędkości palenia od 5 do 10 mm/sek.

Aby spełnić pierwszy z warunków, należy tak dobrać składniki mas oświetlających, aby masy podczas palenia wydzielały maksymalną ilość ciepła.

W pierwszej części tej książki podano, że ilość ciepła wydzielająca się podczas palenia 1 g mas oświetlających waha się w granicach od 1,2 do 2,0 kcal. Doświadczenie wykazało, że dostatecznie dużą ilość energii świetlnej otrzymuje się przy paleniu tych mas, które wydzielają energii cieplnej co najmniej 1,5 kcal/g. Liczba ta będzie dalej służyła nam jako jedno z kryteriów właściwego doboru składników mas oświetlających.

W y d a j n o ś ć ś w i e t l n a mas oświetlających jest funkcją ilości energii cieplnej przekształconej w płomieniu w energię świetlną.

Wartość liczbową wydajności świetlnej wyznacza wiele czynników, mianowicie: zdolność promieniowania produktów palenia, rodzaj widma promieniowania, rozmiary i własności optyczne płomienia, prędkość palenia mas i inne. Aby wydajność świetlna była jak największa, należy tak dobrać skład masy i konstrukcję elementu pirotechnicznego, aby płomień elementu miał maksymalną temperaturę, aby zawierał odpowiednio dużą ilość stałych lub ciekłych cząstek, dobrze promieniujących światło w stanie rozżarzonym, aby płomień miał dużą powierzchnię promieniowania.

Do uzyskania dużej powierzchni płomienia dążymy dlatego, że energia świetlna promieniowana przez płomień w jednostce czasu zależy od średniej j a s k r a w o ś c i płomienia (w stilbach) i od powierzchni świecącej (w cm^2):

$$F \text{ (lumenów)} = \pi B \text{ (stilbów)} \cdot S \text{ (cm}^2\text{)}.*$$

Niżej podajemy objaśnienie jednostek, którymi będziemy posługiwać się w dalszej części książki.

1. Podstawową jednostką ś w i a t ł o ś c i (natężenia światła) jest kandela (cd, nowa świeca), równa 1/60 światłości, uzyskiwa-

---

* Podana zależność jest słuszna jedynie w pierwszym przybliżeniu, gdyż płomienie świecą nie tylko z powierzchni, ale również z całej swej masy; jednakże w wielu przypadkach przy dostatecznie dużych rozmiarach płomieni i przy dużym współczynniku pochłaniania własnego światła — należy traktować płomienie mas oświetlających jako źródła świecące powierzchniowo. Znaczna część promieniowania warstw wewnętrznych płomieni zostaje pochłonięta przez warstwy zewnętrzne.

nej z 1 cm^2 powierzchni ciała absolutnie czarnego w temperaturze krzepnięcia platyny (2046,6°K).

2. Jednostką strumienia świetlnego jest lumen (lm); jest to strumień świetlny, który wysyła źródło światła o światłości 1 kandeli w obszarze jednostki kąta przestrzennego.

Źródło światła, które w każdym kierunku wykazuje światłość 1 kandeli, daje całkowity strumień świetlny równy

$$4\pi I = 4\pi \text{ lm} \approx 12{,}5 \text{ lm}.$$

3. Jednostką natężenia oświetlenia (jasności oświetlenia) jest luks (lx); jest to jasność powierzchni, którą daje strumień świetlny 1 lumena padający na powierzchnię 1 m^2.

4. Jednostką jaskrawości (jasności, blasku) jest stilb (sb) — jaskrawość równomiernie świecącej powierzchni dającej światłość 1 kandeli z 1 cm^2.

§ 2. PROMIENIOWANIE CIEPLNE I LUMINESCENCYJNE

Promieniowaniem cieplnym nazywamy to promieniowanie, którego źródłem jest ruch falowy cząsteczek substancji stałych lub ciekłych, ogrzanych do wysokiej temperatury (ponad 500°C).

Obecność w płomieniu rozpalonych cząsteczek stałych lub ciekłych jest konieczna, gdyż rozżarzone gazy i pary (warunkujące w ogóle tworzenie się płomienia) emitują stosunkowo niewielką ilość energii. Promieniowanie cieplne cząstek ciał stałych i ciekłych znajdujących się w płomieniu odbywa się w zasadzie tak jak promieniowanie ciała doskonale czarnego. Energia świetlna emitowana przez płomień wzrasta szybko wraz z temperaturą.

W tablicy 44 podano zależność od temperatury* jaskrawości i emisji światła ciała doskonale czarnego.

Tablica 44

Jaskrawość i emisja światła ciała doskonale czarnego w różnych temperaturach

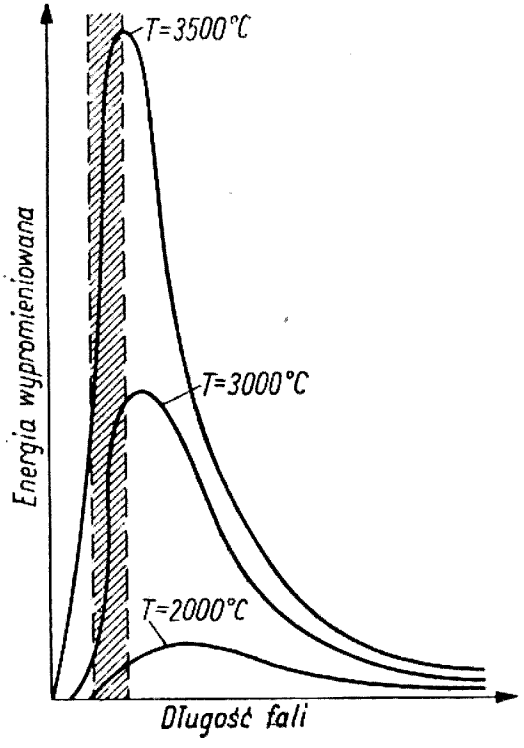
Temp. °K	Jaskrawość w stilbach	Emisja światła lm/W	Temp. °K	Jaskrawość w stilbach	Emisja światła lm/W
1600	2	0,2	2800	1552	13,9
2000	44	1,5	3000	2872	19,2
2200	136	3,2	3500	9432	34,7
2300	223	4,4	4000	$2{,}34 \cdot 10^4$	50,3
2400	350	6,6	5000	$8{,}41 \cdot 10^4$	74
2600	779	9,4	6000	$1{,}98 \cdot 10^5$	84

* W rozdziale VIII, § 2 podano prawa promieniowania ciała doskonale czarnego.

Rozdział energii świetlnej na różne długości fali w zależności od temperatury pokazano na rysunku 15. Widzialna część widma od 400 do 760 mμ została zakreskowana.

Stosowanie mas oświetlających o temperaturze płomienia poniżej 2000°C jest niecelowe, gdyż ilość widzialnej energii świetlnej wydzielanej przez nie jest niezwykle mała (ciało doskonale czarne ma wtedy wydajność świetlną równą zaledwie 0,7%).

Te ciała, które przy ogrzewaniu dają krzywą energii promienistej analogiczną do odpowiedniej krzywej ciała doskonale czarnego o tej samej temperaturze, ale o mniejszych wartościach, nazywamy ciałami „szarymi". Do takich ciał zaliczamy węgiel i niektóre czarne tlenki. Promieniowanie grafitu w granicach temperatur 1000—1500°C wynosi 52% promieniowania ciała doskonale czarnego ogrzanego do tej samej temperatury.



Rys. 15. Krzywe promieniowania ciała doskonale czarnego w różnych temperaturach

Widmo promieniowania białych tlenków, jak MgO lub Al_2O_3, tworzących się przy paleniu mas oświetlających, jest ciągłe, podobnie jak widmo ciała doskonale czarnego; energia emitowana wzrasta również szybko ze wzrostem temperatury. Zarówno monochromatyczna, jak i całkowita zdolność promieniowania białych tlenków jest mniejsza niż ciała doskonale czarnego.

W tablicy 45 podano za Liebmanem* liczby wyrażające zdolność emisji światła tlenków w wysokich temperaturach.

Tlenki magnezu i glinu w wysokiej temperaturze szczególnie intensywnie promieniują w zakresie fal krótkich, dając w pewnych przypadkach emisję równą niemal promieniowaniu ciała doskonale czarnego.

---

* *Z. für Physik*, t. 63, ks. 5 i 6, str. 404, 1930. Patrz także N. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo płamieni*. Oborongiz 1939.

Tablica 45

Emisja światła przez tlenki w wysokich temperaturach

Tlenek	Temperatura °K	Wartość promieniowania tlenków wyrażona w % promieniowania c.d.cz.						
		długość fali w mμ						
		750	700	650	600	550	500	450
Al_2O_3	1600	24	25	31	40	53	81	90
Al_2O_3	1900	31	33	38	50	65	89	99
MgO	1500	—	23	—	35	45	65	—
MgO	1900	37	41	—	53	61	65	83
ThO_2	2000	—	47	—	48	49	49	50
BeO	1700	06	08	—	19	30	45	—
Cr_2O_3	1500	—	78	—	78	64	43	—

W płomieniu mas oświetlających spotyka się oprócz promieniowania cieplnego również promieniowanie luminescencyjne.

Obecność promieniowania luminescencyjnego w płomieniu mas oświetlających można ustalić zgodnie z kryterium Wawiłowa-Widemana, które wyraźnie odróżnia luminescencję od innych postaci promieniowania. Różnica polega na tym, że luminescencja posiada większą długotrwałość promieniowania niż normalne promieniowanie cieplne.

Promieniowanie luminescencyjne powstaje w wyniku zmian poziomu energetycznego elektronów (zmniejszenie zapasu energii) w pobudzonych atomach lub cząsteczkach.

Obecności pojedynczych linii i pasm w widmie płomienia mas oświetlających nie należy traktować jako bezwzględny dowód istnienia promieniowania luminescencyjnego, gdyż w danym przypadku linie i pasma powstają w wyniku pobudzenia cieplnego atomów i cząsteczek.

Zjawisko luminescencji płomieni mas oświetlających jest jeszcze mało zbadane, a wpływ wielu dodatków („wyjaskrawiających") na charakter i na wydajność promieniowania pozostaje dotąd w dużej mierze niewyjaśniony.

§ 3. WSKAŹNIKI ŚWIETLNE MAS OŚWIETLAJĄCYCH

Przy spalaniu gwiazdek lub pochodni oświetlających określa się doświadczalnie następujące wielkości:

1. Ciężar spalanej masy w gramach — m.
2. Średnicę i wysokość spalanej gwiazdki lub pochodni — d i h.

3. Średnią światłość w kandelach — I.
4. Czas palenia elementów w sekundach — t.
5. Kształt płomienia (nie zawsze określany) za pomocą fotografii, a na podstawie zdjęcia — powierzchnię płomienia w cm^2.

Dodać należy, że ani czas palenia, ani światłość nie charakteryzują mas oświetlających; wielkości te wskazują jedynie na jakość elementów (pochodni, gwiazdek).

Natomiast bezpośrednimi charakterystycznymi wskaźnikami mas oświetlających są:

1. Energia świetlna właściwa L_0 (cd · sek/g).
2. Sprawność świetlna C (lm/W).
3. Współczynnik sprawności świetlnej K (w %).
4. Jaskrawość płomienia B (w stilbach).
5. Liniowa prędkość palenia u (w mm/sek).

Praktycznie najważniejszymi wskaźnikami są: wydajność świetlna z 1 grama i liniowa prędkość palenia.

Energia świetlna właściwa. Energię świetlną wydzielaną przy paleniu 1 g masy oświetlającej daje się najwłaściwiej wyrazić w lumenosekundach na gram; biorąc jednak pod uwagę to, że podczas prób mas oświetlających oznacza się światłość, a nie strumień świetlny, przyjmujemy jako odpowiednie wyrażenie na energię świetlną właściwą:

$$L_0 = \frac{It}{m} \text{ cd} \cdot \text{sek/g}.$$

Przykład 1. Obliczyć wartość energii świetlnej właściwej masy oświetlającej, jeżeli wykonana z niej gwiazdka o ciężarze 50 g pali się 9 sek, dając 100 000 kandeli.

$$L_0 = \frac{100\,000 \cdot 9}{50} = 18\,000 \text{ cd} \cdot \text{sek/g}.$$

Przy przejściu z lumenów na kandele i odwrotnie, posługujemy się wzorem:

$$F \text{ lm} = 4\pi I \text{ cd}.$$

Sprawność świetlna. Określeniem tym nazywamy stosunek energii świetlnej właściwej do całkowitej ilości energii zużytej dla uzyskania danej ilości światła:

$$C = \frac{L}{Q} \text{ lm/W}.$$

Z oznaczonej doświadczalnie światłości oblicza się sprawność świetlną według wzoru:

$$C = \frac{It \cdot 4\pi}{m\,q \cdot 4{,}18 \cdot 1000} = \frac{It \cdot 3{,}003}{mq \cdot 1000} \text{ lm} \cdot \text{sek/dżul lub lm/W},$$

gdzie q — ilość ciepła w kcal, wydzielana przy spaleniu 1 g masy oświetlającej; 4,18 — współczynnik zamiany kalorii na dżule.

Przykład 2. Obliczyć sprawność świetlną masy oświetlającej, jeżeli jej energia świetlna właściwa $L_0 = 18\,000$ cd . sek/g, a efekt cieplny reakcji palenia $q = 1{,}65$ kcal/g.

$$C = \frac{18\,000 \cdot 3{,}003}{1{,}65 \cdot 1000} = 32{,}7 \text{ lm/W}.$$

Współczynnik sprawności świetlnej. Współczynnikiem sprawności świetlnej nazywamy stosunek energii świetlnej danego źródła światła do tej ilości energii świetlnej, którą by się uzyskało przy 100-procentowej przemianie energii w energię świetlną; dla światła monochromatycznego o długości fali 555 mμ ta ostatnia wynosi 621 lm/W, stąd

$$K = \frac{C \cdot 100}{621}.$$

Współczynnik sprawności świetlnej źródeł o świetle wielobarwnym nie daje się obliczyć według podanego wzoru. W tym przypadku należy brać pod uwagę krzywą wrażliwości oka ludzkiego na barwy (patrz rys. 14). Jak podaje N. Żirow,* współczynnik sprawności świetlnej białych płomieni daje się obliczyć z dostatecznym przybliżeniem według wzoru

$$K = \frac{C \cdot 100}{248}.$$

Średnią jaskrawość płomienia wyrażamy w stilbach. Obliczamy ją dzieląc wartość światłości I (w kandelach) przez powierzchnię płomienia S (w cm²). Powierzchnię płomieni określa się na podstawie zdjęć fotograficznych **

$$B = \frac{I}{S} \text{ cd/cm}^2.$$

Liniową prędkość palenia wyrażamy w milimetrach na sekundę. Oblicza się ją dzieląc wysokość spalanej gwiazdki lub pochodni h przez czas palenia masy t

$$u = \frac{h}{t} \text{ mm/sek}.$$

---

* N. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo plamieni*, Moskwa, str. 36—37, 1939.

** Powyższe obliczenie jest przybliżone, gdyż płomień nie posiada prawidłowego kształtu i zmienia się przy paleniu.

Liniowa prędkość palenia mas nie jest wielkością stałą, lecz zależy od gęstości masy ϱ i dlatego przy podawaniu jej wartości dodajemy uwagę dotyczącą gęstości masy.

Dla porównania wskaźników świetlnych mas oświetlających i elektrycznych źródeł światła w tablicy 46 podano szereg interesujących nas danych.

Tablica 46

Rodzaj lampy	Temperatura °K	Sprawność źródła światła lm/W	Jaskrawość w stilbach
Żarowa, napełniona gazem, 1000W	2990	20	1220
Żarowa specjalna, napełniona gazem, 250W	3350	26	—
Węglowa łukowa	4200	12	70000
Węglowa łukowa, intensywna	5000	35	120000
Światłówka sodowa	—	50	mała
Lampa rtęciowa o wysokim ciśnieniu, typ HgQ 500	—	42	—

Jak to wynika z tablicy 46, największą sprawność mają światłówki dające promieniowanie luminescencyjne.

§ 4. DOBÓR MIESZANIN PODWÓJNYCH MAS OŚWIETLAJĄCYCH

Podstawą każdej masy oświetlającej jest mieszanina substancji palnej z utleniaczem. Pozostałe składniki mas oświetlających rzadko przewyższają 10—15% całości i dlatego jakość masy zależy przede wszystkim od doboru mieszaniny podwójnej substancji palnej z utleniaczem.

1. Dobór substancji palnej. Dobierając substancję palną bierze się pod uwagę jej zdolność wydzielania ciepła przy paleniu oraz inne własności fizykochemiczne, a także własności produktów jej utleniania.

Substancjami palnymi mas oświetlających mogą być tylko te pierwiastki, których ciepło tworzenia jednego grama tlenku wynosi co najmniej 2,0 kcal.

Z tablicy 5 rozdziału III widać, że do takich substancji palnych należą następujące pierwiastki:

Be, Al, B, Li, H, Mg, Ca, Si, Ti, V, P, C, Zr.

Dobierając substancję palną należy mieć na uwadze to, że podstawowa lub co najmniej znaczna część produktów reakcji pale-

nia składników mas pirotechnicznych powinna topić się w stosunkowo wysokiej temperaturze nie zamieniając się w parę w temperaturze reakcji. W płomieniu mas powinna znajdować się pokaźna ilość cząstek stałych i ciekłych.

Dlatego do mas oświetlających należy dobierać taką substancję palną, której produkty spalania są substancjami wysokotopliwymi i trudno lotnymi.

Wodór, węgiel i fosfor nie odpowiadają tym wymaganiom* i dlatego nie mogą stanowić zasadniczych składników mas oświetlających. Poza tym temperatura otrzymywana przy paleniu się fosforu nie przewyższa 1500°C.

Źródła światła oparte na wykorzystaniu reakcji palenia substancji organicznych mają bardzo małą sprawność świetlną (poniżej 1 lm/W).** Węgiel spalany w tlenie ma sprawność zaledwie 1,9 lm/W.

Beryl, wanad i cyrkon praktycznie mogą być tylko wyjątkowo stosowane jako substancje palne mas oświetlających. Spośród tych trzech metali jedynie beryl wydziela znaczniejszą ilość energii przy paleniu.

W tablicy 47 podano ciepła reakcji palenia mas opartych na wymienionych substancjach palnych, przy czym jako utleniacz wzięto azotan barowy.

Tablica 47

Nr	Skład masy w %		Efekt cieplny kcal/g
	substancja palna	utleniacz	
1	Beryl—15	azotan barowy—85	1,94
2	Cyrkon—46	azotan barowy—54	1,12
3	Wanad—28	azotan barowy—72	0,94
4	Magnez—32	azotan barowy—68	1,66

Masy 2 i 3 mogłyby jedynie w tym przypadku wydzielać znaczną ilość energii świetlnej, gdyby sprawność świetlna cyrkonu lub wanadu była znacznie większa niż magnezu. Jednakże doświadczenie wskazuje, że ich sprawność świetlna nawet w najbardziej korzystnych warunkach jedynie nieznacznie przewyższa sprawność świetlną magnezu. Van Liempt podaje, że sprawność świetlna cyrkonu spalanego w atmosferze tlenu wynosi 36 lm/W, podczas gdy sprawność świetlna magnezu spalanego w tych samych warunkach wynosi 28 lm/W.

* Temperatura topnienia i wrzenia tlenków — patrz rozdz. III tablica 7.

** N. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo płamieni*, 1939, str. 68.

Pomiary fotometryczne I. Bystrowa mas z cyrkonem wykazały, że energia świetlna właściwa tych mas wynosi mniej niż można by oczekiwać.*

Dotychczas wanad i beryl nie były wykorzystywane jako substancje palne mas oświetlających.

Pozostałe 6 pierwiastków: Al, Mg, Ca, B, Si, Ti stanowi najodpowiedniejsze substancje palne dla mas oświetlających.

Kilka danych o tych pierwiastkach przedstawiono w tablicy 48.

Tablica 48

Skład mieszaniny podwójnej w %		Efekt cieplny kcal/g	Sprawność świetlna w lm/W przy spalaniu w tlenie
substancja palna	utleniacz		
Al—26	$Ba(NO_3)_2$—74	1,57	26
Mg—32	$Ba(NO_3)_2$ 68	1,65	28
Ca—34	$Ba(NO_3)_2$—57	1,44	--
B—12	$Ba(NO_3)_2$ 88	1,37	
Si 21	$Ba(NO_3)_2$—79	1,28	--
Ti 31	$Ba(NO_3)_2$ 69	1,18	25

Największa ilość ciepła wydziela się przy paleniu mieszaniny podwójnej azotanu barowego z magnezem i aluminium. Tlenki magnezu i glinu mają dobrą sprawność świetlną. Reasumując, cechy te stanowią dostateczną podstawę do stosowania aluminium i magnezu oraz ich stopów jako substancji palnych mas oświetlających.

Wapń i jego stopy niezwykle łatwo podlegają korozji i z tego powodu ich użycie do mas oświetlających nie jest możliwe.

Stopy zawierające dużo boru i krzemu, użyte jako substancje palne mas oświetlających, prawdopodobnie nie dałyby dostatecznie korzystnych wskaźników świetlnych. Takie stopy mogą dać jedynie zmniejszenie prędkości palenia mas oświetlających i do tych celów mogą być stosowane.

Sprawność świetlna tytanu spalanego w tlenie jest nieco mniejsza niż magnezu i aluminium (tablica 48). Również ilość ciepła wydzielana przy spalaniu tytanu jest mniejsza niż przy spalaniu magnezu i aluminium. Dlatego nie należy oczekiwać dobrych efektów świetlnych przy spalaniu mas sporządzonych z metalicznym tytanem lub jego stopami.

---

* Dla masy zawierającej 51% azotanu barowego i 49% cyrkonu I. Bystrow (*Kratkij kurs pirotiechnii*, 1949, str. 69 i 72) podaje wartość $C = 20$ lm/W, co odpowiada energii świetlnej właściwej. $L_0 = 7{\cdot}400$ cd sek/g.

2. Dobór utleniacza. Aby uzyskać wysokokaloryczną masę, należy zastosować w niej utleniacz, którego rozkład wymagałby zużycia minimalnej ilości ciepła.

W tablicy 49 podano ciepło rozkładu różnych soli barowych oraz efekt cieplny palenia mieszanin proszku magnezowego z tymi solami.

Tablica 49

Dane termochemiczne mieszanin podwójnych

Utleniacz	Ilość ciepła utraconego na wydzielenie 1g tlenu z utleniacza kcal	Zawartość Mg w masie %	Równanie reakcji palenia masy	Efekt cieplny kcal/g
$Ba(ClO_4)_2$	− 0,04	37	$Ba(ClO_4)_2 + 8Mg = BaCl_2 + 8MgO$	2,2
$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	−0,3	31	$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O + 6Mg = BaCl_2 + 6MgO + H_2O$	1,9
$Ba(NO_3)_2$	− 1,2	32	$Ba(NO_3)_2 + 5Mg = BaO + 5MgO + N_2$	1,7
$Ba(NO_2)_2$	− 1,1	29	$Ba(NO_2)_2 + 3Mg = BaO + 3MgO + N_2$	1,0
$BaSO_4$	−3,7	23	$BaSO_4 + 4Mg = BaS + 4MgO$	1,2
BaO_2	−0,7	13	$BaO_2 + Mg = BaO + MgO$	0,7
$BaCO_3$	−4,8	20	$BaCO_3 + 2Mg = BaO + 2MgO + C$	0,6

Mieszaniny zawierające chlorany są bardzo wrażliwe na bodźce mechaniczne i dlatego nie stosuje się ich w praktyce do mas oświetlających, pomimo że przy paleniu wydzielają bardzo dużą ilość ciepła.

Stechiometryczne mieszaniny azotanów z magnezem lub aluminium wydzielają przy paleniu od 1,5 do 2,0 kcal na jeden gram masy.

Spośród azotanów stosuje się najczęściej azotan barowy o wyjątkowo małej (spośród azotanów) higroskopijności oraz azotan sodowy — sól higroskopijną, ale mającą tę zaletę, że wprowadzenie jej do mas daje intensywne promieniowanie w żółtej części widma.

Mieszaniny metalicznych substancji palnych z azotynami lub siarczanami dają przy paleniu mniejszą ilość ciepła niż mieszaniny z odpowiednimi azotanami. Ponadto azotyny metali alkalicznych są niezwykle higroskopijne, dlatego użycie ich, jak również użycie nadtlenków i węglanów jest w ogóle niecelowe.

Ogólną regułą przy doborze utleniaczy będzie stosowanie soli metali o małym ciężarze atomowym, gdyż takie sole zawierają

dużą ilość tlenu, a masy sporządzone na ich podstawie wydzielają przy paleniu dużą ilość ciepła.

Już poprzednio wykazano nieodpowiedniość stosowania soli ciężkich metali, jak na przykład $Pb(NO_3)_2$. Dodać należy również, że sole potasowe są również niepożądane jako utleniacze, gdyż masy zawierające te sole słabo emitują światło (patrz tablica 50). Natomiast wprowadzenie do mas oświetlających soli sodowych podnosi wskaźniki świetlne mas (tablica 50). Azotan sodowy mógłby uchodzić za jeden z najlepszych utleniaczy, gdyby nie jego higroskopijność.

Tablica 50

Wskaźniki świetlne mieszanin podwójnych zawierających różne utleniacze (średnica gwiazdek 24 mm, osłona papierowa)

Skład mieszaniny podwójnej %	Gęstość g/cm³	Współczynnik sprasowania	Liniowa prędkość palenia mm/sek	Energia świetlna właściwa cd·sek/g
$Ba(NO_3)_2$ — 60, Mg — 40	1,94	0,80	8,0	13000
$NaNO_3$ — 60, Mg — 40	1,71	0,85	11,0	15200
KNO_3 — 60, Mg — 40	1,69	0,87	8,7	10600
NH_4NO_3 — 60, Mg — 40	1,72	0,99	1,8	5600
$Ba(NO_3)_2$ — 60, Al — 40	2,70	0,90	4,9	15600
$NaNO_3$ — 60, Al — 40	2,17	0,89	2,6	15300
KNO_3 — 60, Al — 40	2,18	0,94	0,8	1300
NH_4NO_3 — 60, Al — 40	2,02	1,00	1,6	800

W masach, w których utleniaczami są sole strontu lub baru, spotyka się niezwykle wyrównane i odpowiednio wysokie wartości właściwej energii świetlnej. Sole baru nadają płomieniowi odcień zielonkawy, sole strontu — odcień różowawy.

Azotan strontowy bywa jednakże rzadko stosowany w masach oświetlających, gdyż jest bardziej higroskopijny niż azotan barowy, a również produkcja jego jest mniejsza niż azotanu barowego.

3. Ustalenie stosunku ilościowego między utleniaczem a substancją palną. W mieszaninach podwójnych mas oświetlających utleniacz i substancję palną dobiera się albo w stosunku stechiometrycznym, albo też daje się pewien nadmiar substancji palnej tak jednak, aby nadmiar ten zdołał spalić się tlenem powietrza.

Tak na przykład zawartość magnezu lub stopu AM mieszanin podwójnych może osiągnąć w pewnych przypadkach 50—60%.*

Jednakże nie zawsze można stosować mieszaniny podwójne o tak znacznych zawartościach proszków metalicznych z uwagi na to, że prędkość palenia mas oświetlających znacznie wzrasta z powiększeniem się zawartości metalicznej substancji palnej.

Dane charakterystyczne dotyczące własności świetlnych niektórych mieszanin podwójnych przytoczono w tablicy 51 (palenie przeprowadzono w osłonach papierowych średnicy 24 mm).

Tablica 51

Nr	Skład w %		Gęstość g/cm³	Liniowa prędkość palenia mm/sek	Energia świetlna właściwa cd·sek/g	Efekt cieplny kcal/g	Sprawność świetlna C lm/W
	azotan sodowy	magnez					
1	70	30	1,9	4,7	9800	1,3	22,6
2	60	40	1,7	11,0	15200	2,0	25,0
3	50	50	1,7	14,3	20000	2,6	23,0

Reakcje palenia mieszanin podanych w tablicy 51 mogą być w przybliżeniu wyrażone następującymi równaniami:

1) $0{,}82\ NaNO_3 + 1{,}23\ Mg = 0{,}41\ Na_2O + 1{,}23\ MgO + 0{,}41\ N_2 + 0{,}41\ O_2$;
2) $0{,}70\ NaNO_3 + 1{,}65\ Mg = 0{,}35\ Na_2O + 1{,}65\ MgO + 0{,}35\ N_2 + 0{,}05\ O_2$;
3) $0{,}59\ NaNO_3 + 2{,}06\ Mg + 0{,}292\ O_2$ (tlen powietrza) $= 0{,}295\ Na_2O + 2{,}06\ MgO + 0{,}295\ N_2$.

Średnia jaskrawość płomienia palącej się mieszaniny nr *3* wynosi według obliczeń autora około 600 stilbów.

Sprawność świetlna mas oświetlających, wyrażona w lm/W, jest tego samego rzędu co sprawność świetlna elektrycznych lamp żarowych (patrz tablica 51 i 46).

W tablicy 52 przedstawiono zależność wskaźników świetlnych mieszanin podwójnych od ilości zawartego w nich aluminium (masy spalano w papierowych osłonach o średnicy 24 mm).

Reakcja palenia masy nr *1* może być wyrażona równaniem: $3\ Ba(NO_3)_2 + 10\ Al = 3\ BaO + 5\ Al_2O_2 + 3N_2 + 1653$ kcal, co daje 1,6 kcal/g.

Sprawność świetlna masy nr *1* wynosi 27 lm/W.

---

* A. Schladt (patent amerykański 2035509, 1936) poleca masę o składzie: 36—40% $Ba(NO_3)_2$, 6—8% $Sr(NO_3)_2$, 50—54% Mg i 2—4% parafiny.

Tablica 52

Nr	Skład w %		Gęstość g/cm³	Liniowa prędkość palenia mm/sek	Światłość tys. cd	Energia świetlna właściwa cd · sek/g
	azotan barowy	aluminium (pył)				
1	74	26	2,7	3,0	54	13800
2	64	36	2,7	5,0	86	14500
3	61	39	2,6	5,5	87	13300
4	55	45	2,6	6,6	82	10700
5	49	51	2,6	5,9	60	8600

Masy od nr 2 do 5 zawierają nadmiar substancji palnej, która spala się częściowo tlenem powietrza, a częściowo tworzy azotek AlN. Zgodnie z danymi tablicy 52 prędkość palenia rośnie z zawartością aluminium, jednakże tylko do pewnej granicy (45% Al); najlepsze wskaźniki świetlne wykazują masy z umiarkowanym nadmiarem substancji palnej (36—39% Al).

§ 5. WIELOSKŁADNIKOWE MASY OŚWIETLAJĄCE

Jak już wyżej podano, podstawowymi wskaźnikami charakteryzującymi masy oświetlające są energia świetlna właściwa i liniowa prędkość palenia.

Skład masy oświetlającej dobiera się w zależności od prędkości palenia, dążąc przy tym do uzyskania wartości energii świetlnej właściwej masy równej 20—25 tys. cd.sek/g. Do opisanych wyżej mieszanin podwójnych utleniacz — substancja palna wprowadza się również substancje organiczne, jak lepiszcze, oleje mineralne, pokost, parafinę, stearynę i inne. Dodatki te mają na celu zwolnienie procesu palenia masy, nadanie jej odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i zwiększenie stałości chemicznej.

Masa o podanym niżej składzie stanowi szybko palącą się, trójskładnikową masę oświetlającą:

Azotan barowy	66%
Magnez	30%
Iditol lub szelak	4%

Tak zestawione wieloskładnikowe masy mają znacznie mniejszą prędkość palenia niż odpowiednie mieszaniny podwójne; mają one również znacznie mniejszą światłość.

Przy wprowadzeniu do tych mas lepiszcz energia świetlna właściwa mas zawierających proszek magnezowy maleje znacznie

wolniej, niż to ma miejsce w masach z proszkiem lub pyłem aluminiowym.

Masy z aluminium, do których wprowadzono lepiszcze lub masy z grubym proszkiem aluminiowym, często iskrzą intensywnie podczas palenia.

Zjawisko iskrzenia polega na tym, że cząstki niespalonego metalu oraz rozpalone cząstki żużlu zostają wyrzucone z płomienia przez gazy tworzące się podczas palenia. Obserwując iskry przez niebieskie szkła można stwierdzić, że rozpalone cząstki metalu mają większą jaskrawość i inną barwę niż ciemnoczerwony żużel.

Pogorszenie wskaźników świetlnych mas zawierających aluminium, przy wprowadzeniu do nich lepiszcz organicznych, zapewne da się objaśnić tym, że przy iskrzeniu metal nie spala się całkowicie, wskutek czego obniża się znacznie temperatura płomienia mas. Ponadto w wyniku wprowadzenia do mas dużej ilości lepiszcz bilans tlenowy tych mas staje się wybitnie ujemny.

A więc dodawanie do mas lepiszcz lub substancji organicznych w ilościach przewyższających 5—6% jest niecelowe. Tym bardziej powinno się mieć na uwadze dawno znane inne sposoby zmniejszania prędkości palenia mas, odpowiednie również dla mas oświetlających, a mianowicie:

1. Stosowanie grubych proszków metalicznych.

2. Dodawanie do mas siarki — substancji łatwo topliwej i mało aktywnej.

Glin w masach oświetlających zawierających siarkę może częściowo utleniać siarkę dając siarczek Al_2S_3. Siarczek glinowy jest jednak przejściowym produktem reakcji i w sferze zewnętrznej płomienia następuje utlenianie go tlenem powietrza. Temperatura topnienia Al_2S_3 wynosi 1100°C.

Reakcja między glinem i siarką:

$$2Al + 3S = Al_2S_3 + 140 \text{ kcal}$$

przebiega łatwo w temperaturach wysokich i tym można wyjaśnić fakt, że masy oświetlające zawierające siarkę iskrzą stosunkowo mało podczas palenia i to nawet wtedy, gdy zawierają gruby proszek aluminiowy. Wprowadzenie do mas zawierających aluminium siarki w ilości ponad 10% prowadzi jednak do pogorszenia wskaźników świetlnych mas.

W praktyce stwierdzono, że dodawanie siarki do mieszanin azotanu sodowego lub barowego z proszkiem aluminiowym daje dobre wyniki.

Niżej podano skład masy oświetlającej stosowanej w czasie pierwszej wojny światowej:

Azotan barowy	76%
Pył aluminiowy	10%
Proszek aluminiowy	8%
Siarka	4%
Olej lniany	2%.

Masa ta spalana w postaci pochodni o średnicy 10,5 cm miała gęstość 2,3 g/cm^3, $u = 1{,}7$ mm/sek, $L_0 = 11\,000$ cd. sek/g.

W celu podwyższenia wskaźników świetlnych mas oświetlających bardzo często wprowadzano do nich kilka procent tak zwanych substancji wyjaskrawiających płomień.

Substancjami takim są najczęściej niehigroskopijne, trudno rozpuszczalne sole sodowe, jak fluorek sodowy, kriolit i inne.

Dodatek tych substancji do mas wpływa na podwyższenie wskaźników świetlnych najwyżej o 15—20%. Nie mają one (jeśli wprowadzone zostały w ilości kilku procent) większego wpływu na prędkość palenia mas.

Niżej podano przykład masy oświetlającej z azotanem sodowym o składzie:

Azotan sodowy	48%
Magnez	45%
Lepiszcze	7%.

Gwiazdki o ciężarze 36—38 g wykonane z tej masy palą się 10 sekund i dają światłość około 120 000 kandeli. Na podstawie tych danych obliczona energia świetlna właściwa wynosi $L_0 \approx 30\,000$ cd.sek/g.

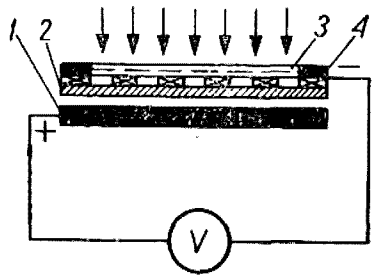
Aby zmniejszyć pylenie się mas zawierających składniki bardzo rozdrobnione (pył aluminiowy), dodaje się do nich niekiedy substancji tłustych. Takimi dodatkami są na przykład rozmaite oleje lub stearyniany. Substancje te jednocześnie polepszają stałość mas podczas przechowywania, gdyż zabezpieczają proszki metali przed korozją.

§ 6. POMIAR ŚWIATŁOŚCI (FOTOMETROWANIE) ELEMENTÓW OŚWIETLAJĄCYCH

Światłość środków oświetlających mierzy się obecnie za pomocą przyrządów fotoelektrycznych (luksomierzy). Luksomierz fotoelektryczny składa się z dwóch zasadniczych części: odbiornika światła składającego się z jednego lub kilku fotoogniw (fotokomórek), zaopatrzonych w odpowiednie filtry świetlne, oraz z elek-

trycznego przyrządu pomiarowego mierzącego wytworzone prądy fotoelektryczne.

Do pomiarów świetlnych środków pirotechnicznych stosuje się najczęściej fotoogniwa selenowe. Selenowe fotoogniwo (rys. 16) stanowi okrągła żelazna płytka *1* o grubości 1 — 2 mm, średnicy 30—60 mm, pokryta cienką warstewką selenu *2*. Na warstewkę selenu nałożona jest półprzezroczysta warstewka złota lub platyny *3*, na którą nakłada się pierścień metalowy *4*, służący jako przewodnik. Pomiędzy selenem i warstwą półprzezroczystą tworzy się strefa zaporowa nie przepuszczająca elektronów kierujących się od warstwy półprzezroczystej przez selen do płytki żelaznej. Natomiast strefa zaporowa nie przeszkadza przeciwnemu ruchowi elektronów — od płytki żelaznej przez selen do warstwy półprzezroczystej. Jeśli od strony warstwy półprzezroczystej na fotokomórkę pada światło, to dochodząc do selenu wyzwala elektrony, które mogą się jedynie poruszać od selenu do warstwy półprzezroczystej; przy czym ta ostatnia warstwa uzyskuje ładunek ujemny, a płytka żelazna — dodatni.



Rys. 16. Budowa fotoogniwa selenowego:
1 — płytka żelazna; 2 — warstewka selenu; 3 — półprzezroczysta warstewka złota; 4 — metalowy pierścień kontaktowy

Przy połączeniu przewodnikiem pierścienia *4* z płytką żelazną otrzymujemy w obwodzie prąd elektryczny, którego natężenie przez stosunkowo długi okres czasu pozostaje proporcjonalne do ilości światła padającego na fotokomórkę.

Natężenie uzyskiwanego prądu zależy od wrażliwości ogniwa na światło, a ponadto od jego wrażliwości spektralnej.

W r a ż l i w o ś ć c a ł k o w i t a fotoogniwa jest to stosunek natężenia prądu uzyskanego w obwodzie do wywołującego go strumienia świetlnego. Dla obecnie znanych fotoogniw selenowych wynosi ona 400—500 μA/lm przy powierzchni fotokomórki wynoszącej około 10 cm^2.

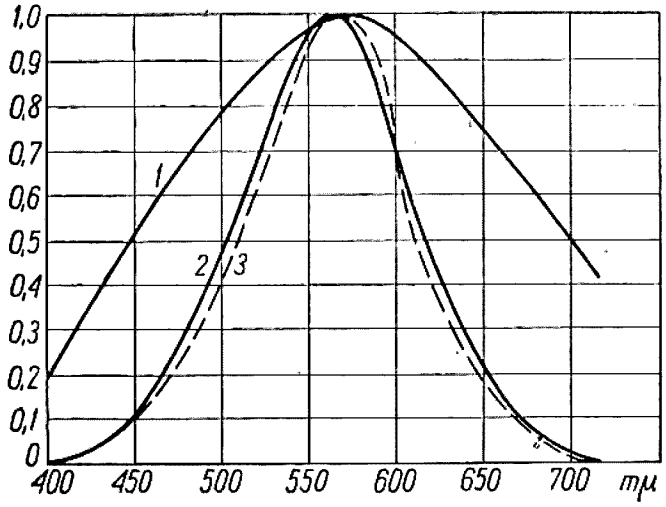
W r a ż l i w o ś ć s p e k t r a l n a fotoogniwa jest to wrażliwość fotoogniwa na światło o określonej długości fali.

Jak widać na wykresie (rys. 17), wrażliwość spektralna fotoogniwa selenowego (krzywa *1*) jest bliska wrażliwości normalnego oka ludzkiego (krzywa *2*).

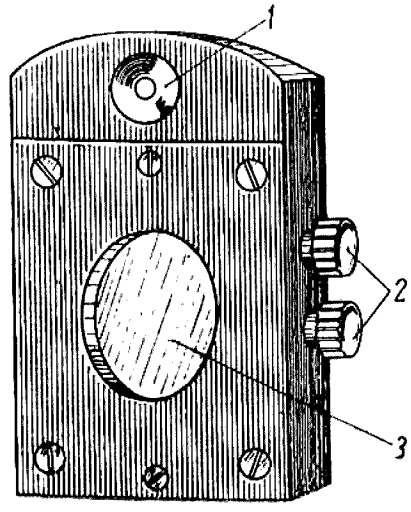
W celu dokładnego doprowadzenia wrażliwości fotoogniwa do wrażliwości oka ludzkiego posługujemy się żółtozielonymi filtrami kompensacyjnymi (krzywa *3*). Filtry kompensacyjne dobiera się indywidualnie do każdego fotoogniwa, tak aby nastąpiło znaczne

osłabienie światłości w zakresie fal o długości 400—530 i 580—700 mμ.

Dla wygody fotoogniwo wraz z filtrami świetlnymi umieszcza się w osłonie (rys. 18) wyposażonej w wizjer *1*, służący do dokład-



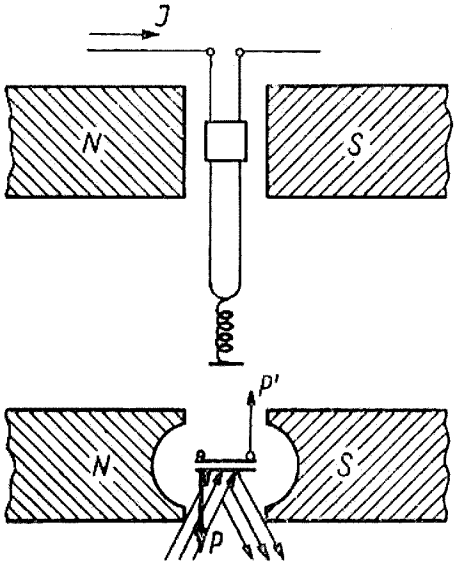
Rys. 17. Krzywe wrażliwości spektralnej:
1 — fotoogniwa selenowego; 2 — oka ludzkiego; 3 — fotoogniwa z filtrem kompensacyjnym



Rys. 18. Fotoogniwo selenowe wraz z osłoną:
1 — wizjer; 2 — kontakty; 3 — fotoogniwo

nego nastawiania fotoogniwa, w nakrętki kontaktujące *2* do przewodów i otwór do umocowania fotoogniwa na statywie.

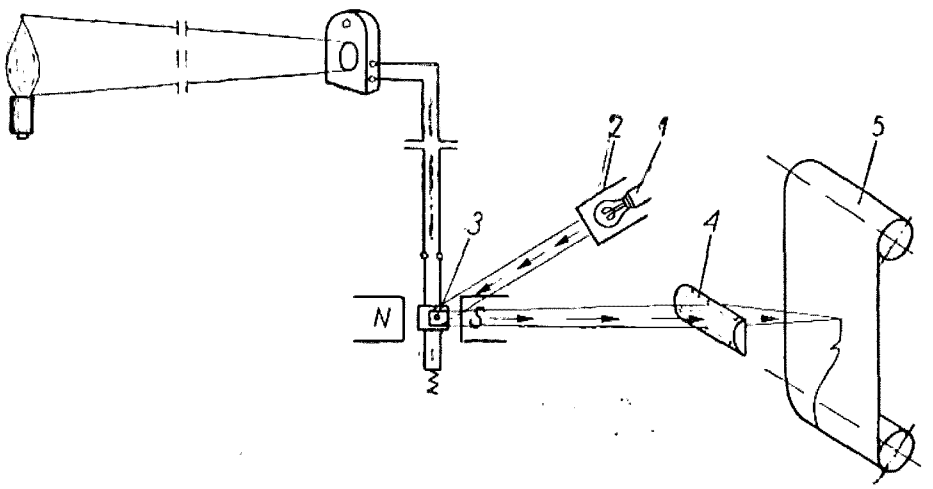
Elektryczne przyrządy pomiarowe stosowane przy fotometrowaniu są to albo galwanometry, albo oscylografy pętlicowe. Główną część tych oscylografów stanowi pętlica lub wibrator (rys. 19). Jak to przedstawia rysunek, w polu magnetycznym stałego magnesu umieszczona jest spirala z cienkiego przewodu. Do niej przymocowano kwadratowe lub okrągłe lusterko o powierzchni około 1 mm². Przy przejściu przez przewód prądu elektrycznego wytworzonego w fotoogniwie, pod działaniem pary sił pochodzących od współdziałania pola magnetycznego magnesu i przewodu, spirala obraca się wraz z lusterkiem wokół osi. Jeżeli lusterko zostanie oświetlone, to przesunięcie się światła odbitego od lusterka wskazuje na obrót lusterka.



Rys. 19. Schemat działania pętlicy oscylografu

Na rysunku 20 podano schemat

urządzenia do mierzenia światłości. Promienie świetlne lampki *1* przechodzą przez przesłonę *2* i padają na lusterko *3*; promienie odbite od lusterka zebrane przez soczewkę *4* padają na przesuwający się papier światłoczuły 5.



Rys. 20. Schemat urządzenia do pomiaru światłości:
1 — lampka oświetlająca; 2 — przesłona; 3 — układ odchyleniowy lusterka (pętlica); 4 — soczewka cylindryczna; 5 — papier światłoczuły

Przy jednostajnym przesuwaniu się papieru światłoczułego zostają zapisane na nim zmiany wielkości prądu fotoelektrycznego, a zatem i zmiany natężenia oświetlenia fotoogniwa.

Przyrządy pomiarowe stosowane do mierzenia prądów fotoelektrycznych powinny mieć:

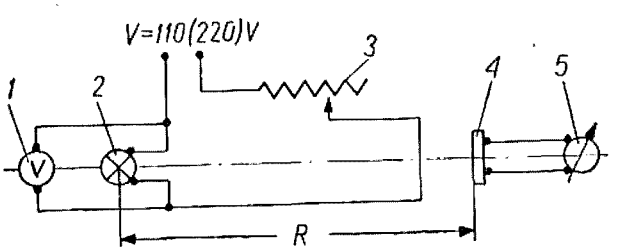
1. Wielką wrażliwość, wynoszącą około 5 mikroamperów na jedną podziałkę skali przyrządu strzałkowego lub na 1 mm szerokości papieru oscylografu.

2. Minimalny opór wewnętrzny (poniżej 10 omów); jest to niezbędne do zachowania proporcjonalności pomiędzy prądem fotoelektrycznym a natężeniem oświetlenia; dla fotoogniw selenowych proporcjonalność ta wypada tym dokładniej, im mniejszy jest opór wewnętrzny ogniwa.

3. Minimalny okres zanikania wahań — dla przyrządu strzałkowego 3—5 sekund, a dla oscylografów nie mniej niż 25 herców.

4. Możliwość regulowania strzałki lub światła odbitego.

Przed fotometrowaniem



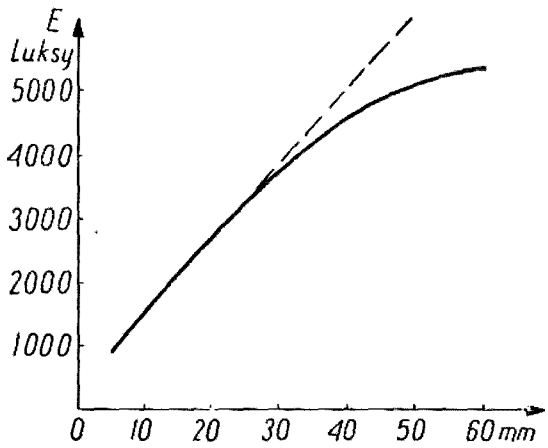
Rys. 21. Schemat ustawienia na ławie optycznej przyrządów do kalibrowania:
1 — woltomierz; 2 — lampa standartowa; 3 — opornica; 4 — fotoogniwo; 5 — galwanometr lub oscylograf

środków pirotechnicznych przeprowadza się kalibrowanie luksomierza, tj. oznacza się zależność natężenia prądu wytworzonego w fotoogniwie od natężenia oświetlenia. Posługujemy się przy tym standartowymi źródłami światła.

Kalibrowanie przeprowadza się na ławie optycznej. W tym celu ustawia się następujące przyrządy (rys. 21): woltomierz *1*, lampę standartową *2*, nastawnik opornikowy *3*, fotoogniwo *4*, galwanometr lub oscylograf 5. Ławę optyczną umieszcza się w ciemni, której ściany i sufit wyłożone są czarnym materiałem (aksamit, sukno, flanela).

W celu stabilizacji wskazań lampę standartową i fotoogniwo przetrzymuje się w warunkach średnich (pierwszą w średnim natężeniu, drugą w średniej jasności) w ciągu 10—15 minut. Należy przy tym pamiętać, że natężenie oświetlenia fotoogniwa nie może przewyższać 3000 luksów. Po przetrzymaniu lampy i fotoogniwa zapisuje się wskazania galwanometru lub oscylografu dla kilku (6—10) wartości natężenia oświetlenia; zmianę natężenia osiąga się przez przesunięcie fotoogniwa w kierunku lampy lub w kierunku przeciwnym.

Ze wskazań galwanometru i odpowiadających im wartości natężenia oświetlenia sporządza się wykres (rys. 22) służący następnie do obliczania światłości środków pirotechnicznych. Niekiedy nie sporządza się wykresu, lecz po prostu oznacza wartość podziałki w luksach; jest to sposób mniej dokładny, gdyż zakłada się przy tym stałą niezmienną wartość podziałki.



Rys. 22. Wykres cechowania fotoogniwa

Spalanie środków pirotechnicznych w celu ich fotometrowania prowadzi się w specjalnych komorach lub na otwartym powietrzu w warunkach zbliżonych do stosowanych w praktyce. Ważne jest zachowanie przy tym następujących warunków:

1. Płomień nie powinien zaginać się i dym nie powinien go zasłaniać.

2. W polu widzenia fotoogniwa powinien znajdować się cały element pirotechniczny wraz z płomieniem.

3. Szybkość powietrza powinna być taka, aby jeśli inaczej nie przewidują warunki techniczne, dym całkowicie był usuwany z komory, przy czym płomień nie powinien tracić swego kształtu.

W zależności od zastosowania danego środka pirotechnicznego ustawia się go odpowiednio w strumieniu powietrza w komorze (rys. 23).

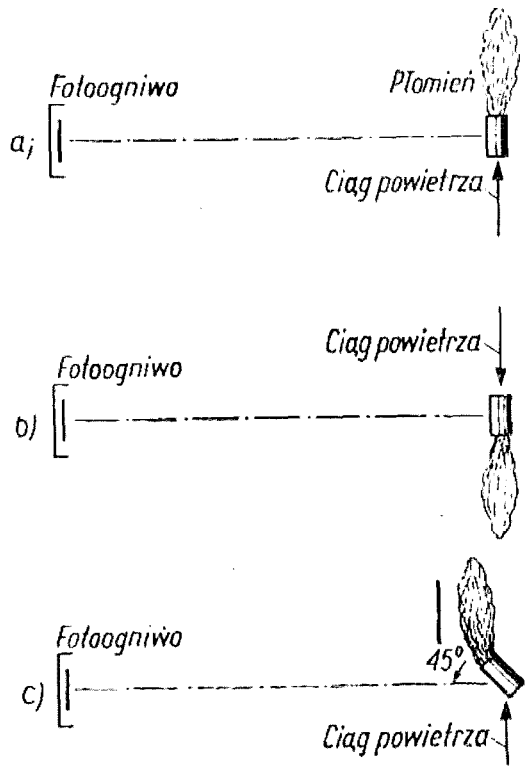
Sposób umieszczenia środka pirotechnicznego w czasie fotometrowania nie jest obojętny, gdyż zarówno płomień pirotechniczny, jak i każde realne źródło światła promieniuje w różnych kierunkach różną ilość światła.*

W czasie badania środków pirotechnicznych notuje się nie tylko światłość, ale również czas palenia i charakter palenia (równomierność, pulsację itp.).

Przed rozpoczęciem fotometrowania przeprowadza się obliczenie odległości pomiędzy fotokomórką i środkiem pirotechnicznym według wzoru:

$$l = \sqrt{\frac{I}{a \cdot n}},$$

gdzie: l — odległość w metrach; I — przypuszczalna światłość w kandelach; a — wartość jednej podziałki (galwanometru lub oscylografu) w luksach; n — pożądane wychylenie strzałki galwanometru lub wysokość oscylogramu.



Rys. 23. Rozmieszczenie płomienia przy fotometrowaniu: a) palenie gwiazdek oświetlających; b) palenie pirotechnicznych środków przymocowanych do spadochronu; c) palenie artyleryjskich środków oświetlających

Podczas fotometrowania wykonuje się odpowiednie czynności w następującej kolejności:

1. Umieszcza się środek pirotechniczny w miejscu spalania.
2. Ustawia się fotoogniwo w odpowiedniej odległości i naprowadza się je tak, aby skrzyżowanie nitek wizjera znajdowało się na wysokości płomienia.
3. Sprawdza się działanie luksomierza: oświetla się fotoogniwo i zwraca uwagę na to, czy strzałka galwanometru lub światełko oscylografu przesuwa się we właściwą stronę.

---

* Szczegóły o krzywych rozdzielania światła płomieni pirotechnicznych patrz I. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii*, Moskwa 1940, str. 192—194.

4. Włącza się wentylator.

5. Zapala się środek pirotechniczny.

6. Włącza się sekundomierz.

7. Notuje się wskazania galwanometru i obserwuje charakter palenia.

8. Notuje się koniec palenia, wyłącza sekundomierz.

Odczyty wskazań galwanometru prowadzi się co 3 do 5 sekund.

Zgodnie z prawem, że natężenie oświetlenia jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu odległości od źródła światła, otrzymujemy wzór:

$$E = \frac{I}{R^2},$$

skąd

$$I = ER^2,$$

gdzie: E — natężenie oświetlenia w luksach; I — światłość w kandelach; R — odległość w metrach.

Średnie natężenie oświetlenia wyznacza się jako średnią wszystkich zapisów wychyleń galwanometru lub rzędnych oscylogramu pomnożonych przez wartość podzialki:

$$E_{śr} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots + n_i}{i} \cdot a,$$

gdzie: n — wartość poszczególnych wskazań galwanometru lub rzędnych oscylogramu, i — ilość odczytów, a — wartość podziałki.

Podstawiając wartość $E_{śr}$ do wyżej podanego wzoru uzyskujemy średnią światłość:

$$I_{śr} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots + n_i}{i} \cdot aR^2.$$

Bibliografia

1. I. W. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii*, Oborongiz, Moskwa 1940.
2. B. F. Fiedorow: *Obszczij kurs swietotiechniki*, Moskwa — Leningrad Goseniergoizdat, 1944, I—IV.
3. M. M. Epanieszników, M. W. Sokołow: *Elektriczeskoje oswieszczenije*, Goseniergoizdat, Moskwa—Leningrad 1950.
4. N. F. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo plamieni*, Oborongiz, Moskwa 1939.

5. A. Langhans: *Oswietitielnyje sostawy. Pieriewod w sbornike pieriew. statiej „Pirotiechnija"*, Chimtiechizdat, Moskwa 1933.
6. *Optika w wojennom diele.* Sbornik statiej pod ried. S. I. Wawiłowa, t. I, gławy 1,5, 7—11, Izd. AN SSSR, 1945.
7. G. S. Landsberg: *Optika,* Gosizdat tiechn.-tieoriet. litieratury, Moskwa—Leningrad 1940.
8. M. J. Łukjanow: *Fotoelemienty,* Izd. AN SSSR, Moskwa 1948.
9. B. P. Burjanow: *Magnito-elektriczeskij oscillograf,* Goseniergoizdat, Moskwa 1952.
10. I. Bielskij, W. Biesiekierskij, A. Donskoj: *Obszczaja elektrotiechnika,* Goseniergoizdat, Moskwa—Leningrad 1951.

Rozdział XIV

MASY FOTOBŁYSKOWE

§ 1. ZASTOSOWANIE MAS FOTOBŁYSKOWYCH. FOTOGRAFOWANIE NOCĄ

Masy fotobłyskowe są stosowane w celu otrzymania impulsów świetlnych bardzo krótkotrwałych, nie dłuższych zwykle niż kilka dziesiątych części sekundy.

Błyski świetlne stosuje się w zwykłej fotografii jako sztuczne źródła światła przy nocnych zdjęciach fotograficznych, gdy nie ma możliwości wykorzystania dostatecznie silnych lamp. W latach ostatnich, a zwłaszcza w czasie II wojny światowej masy fotobłyskowe używane w bombach lotniczych znalazły szerokie zastosowanie przy dokonywaniu zdjęć nocnych. Urządzenia do wykonywania zdjęć nocnych stały się ważnym wyposażeniem sił powietrznych wielu państw.

Do nocnego fotografowania z samolotów potrzebne są:

1. Źródło światła — bomba napełniona odpowiednią masą (fotobomba, FOTAB).
2. Aparat fotograficzny do zdjęć nocnych z powietrza.
3. Odpowiednie błony fotograficzne.

Masy fotobłyskowe stosowane do zdjęć nocnych na ziemi powinny spalać się niezwykle intensywnie, aby zapewnić otrzymanie ostrych zdjęć ruchomych obiektów. Tym bardziej konieczna jest krótkotrwałość i intensywność błysku przy nocnych zdjęciach z powietrza, gdyż samolot niosący aparat fotograficzny mija z wielką prędkością obiekt, który ma być sfotografowany. Wskutek ruchu aparatu fotograficznego wszystkie punkty fotografowanego obiektu przesuwają się na pewną długość. Przy znacznym przesunięciu fotografia staje się nieostra i trudna do odczytania.

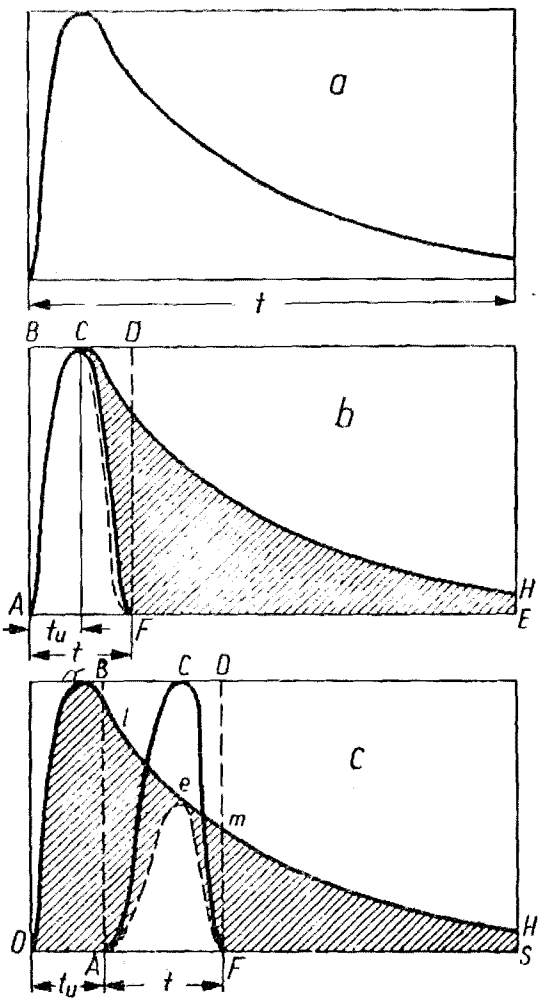
Podczas zdjęć na ziemi aparat fotograficzny w momencie zdjęcia znajduje się w pozycji nieruchomej; również w większości przypadków nieruchomy pozostaje przedmiot zdjęcia. Jeśli nawet fotografujemy na ziemi obiekty ruchome, to ich prędkość względna jest zwykle niewielka. Dlatego podczas fotografowania nocą za

pomocą błysku używa się aparatów z otwartym obiektywem. Czas zdjęcia w tym przypadku określony jest czasem samego błysku, który waha się w granicach od setnych do kilku dziesiątych części sekundy. Można otrzymać w ten sposób zdjęcia dostatecznie ostre nawet ruchomych przedmiotów.

W przypadku stosowania do zdjęć z samolotów aparatów z otwartym obiektywem otrzymywano jednak zdjęcia przesunięte wskutek długiej stosunkowo ekspozycji i nie można było na nich odróżnić wszystkich szczegółów.

Po wielu próbach usunięto tę trudność stosując specjalny aparat do zdjęć nocnych z przesłoną otwieraną automatycznie przez błysk bomby za pomocą przekaźnika fotoelektrycznego.

Intensywność promieniowania przy wybuchu bomby zmienia się z czasem; na początku palenia wzrasta ona szybko od zera do pewnej wartości maksymalnej, a potem stosunkowo powoli spada od maksimum do zera. Dlatego przy fotografowaniu z działającą automatycznie przesłoną jest nadzwyczaj ważne, aby obiektyw aparatu został odsłonięty właśnie w momencie największej intensywności palenia. Osiąga się to przez dokładną regulację mechanizmu otwierającego, opartą na powiązaniu wykresu działania przesłony z wykresem „światło-czas" fotobomby.



Rys. 24. Wykresy działania przesłony i zmian intensywności promieniowania fotobomby: a) przy otwartej przesłonie (dla całego okresu promieniowania); b) przy przesłonie otwartej w okresie promieniowania maksymalnego; c) przy przesłonie otwartej i zamkniętej w dowolnym okresie promieniowania

Na rysunku 24 podano wspólne wykresy działania przesłony i zmian intensywności promieniowania fotobomby (według Safronowa).

§ 2. MATERIAŁY FOTOGRAFICZNE DO ZDJĘĆ NOCNYCH Z POWIETRZA

Błony fotograficzne rozróżnia się obecnie według wrażliwości na światło, kontrastowości i wrażliwości na fale świetlne różnej długości.

W r a ż l i w o ś c i ą n a ś w i a t ł o nazywamy wielkość odwrotnie proporcjonalną do ilości oświetlenia, wywołującego na danej błonie fotograficznej odpowiedni efekt fotograficzny (kryterium wrażliwości na światło). Według GOST 2817-45 jako kryterium wrażliwości na światło przyjęto stopień zaczernienia; jednostkę oświetlenia wywołującego efekt zaciemnienia (przy odpowiednim wywoływaczu) oznaczono $H_0 = 1$ lx · sek.

Zmiany gęstości zaciemnienia błony w zależności od zmiany działającego na nią oświetlenia przy różnym wywoływaniu określa się jako k o n t r a s t o w o ś ć, którą liczbowo wyraża się w postaci współczynnika kontrastowości γ.

Błony są niejednakowo wrażliwe na różne długości fal świetlnych. Stosownie do tej wrażliwości dzielimy je na następujące grupy:

1. Błony nie sensybilizowane, mające wrażliwość na niebiesko-fioletową część widma w granicach do 500 mμ, co odpowiada właściwej wrażliwości haloidków srebra.

2. Błony ortochromatyczne i izoortochromatyczne wrażliwe również na zieloną i żółtą część widma w granicach do 580 i 600 mμ.

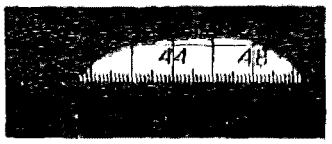
3. Błony izochromatyczne wrażliwe na wszystkie widzialne promienie i sensybilizowane do 640 mμ.

4. Błony panchromatyczne wrażliwe na promieniowanie wszystkich części widma do 680 — 700 mμ, mające nieco zmniejszoną wrażliwość na żółtozieloną część widma (500—550 mμ).

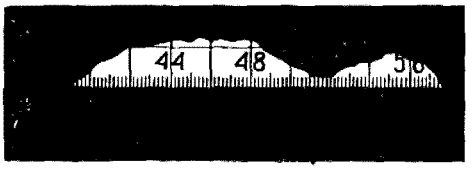
5. Błony infrachromatyczne wrażliwe na wszystkie widzialne promienie, a ponadto wrażliwe na podczerwień.

Na rysunku 25 podano spektrogramy różnych błon fotograficznych, a na rysunku 26 — krzywe ich wrażliwości na światło według W. Michajłowa.

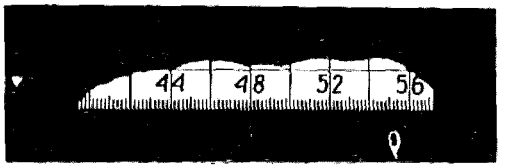
Widmo promieniowania płomieni mas fotobłyskowych różni się znacznie od widma naturalnego światła dziennego. Temperatura świetlna promieniowania płomieni mas fotobłyskowych wynosi w przybliżeniu 2500°K. Dlatego w celu najlepszego wykorzystania energii świetlnej fotobomby konieczne jest stosowanie błon panchromatycznych o maksimum wrażliwości w oranżowoczerwonej części widma. Maksimum promieniowania płomieni mas fotobłyskowych leży w części podczerwonej, zatem najodpowiedniejsze



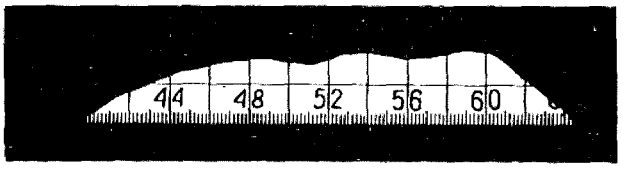
Niesensybilizowany



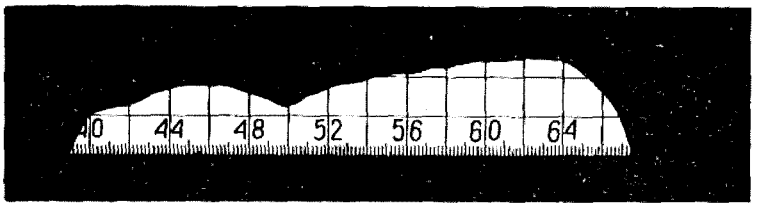
Ortochrom



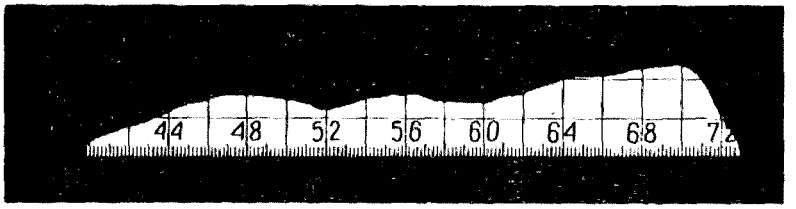
Izoorto



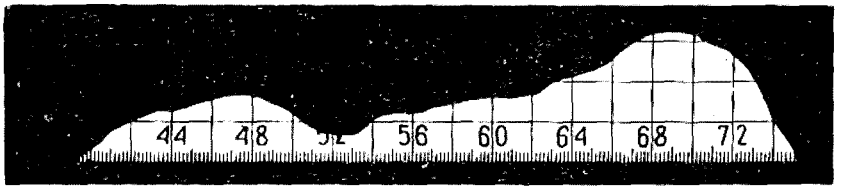
Izochrom



Panchrom typ 10



Panchrom typ 6

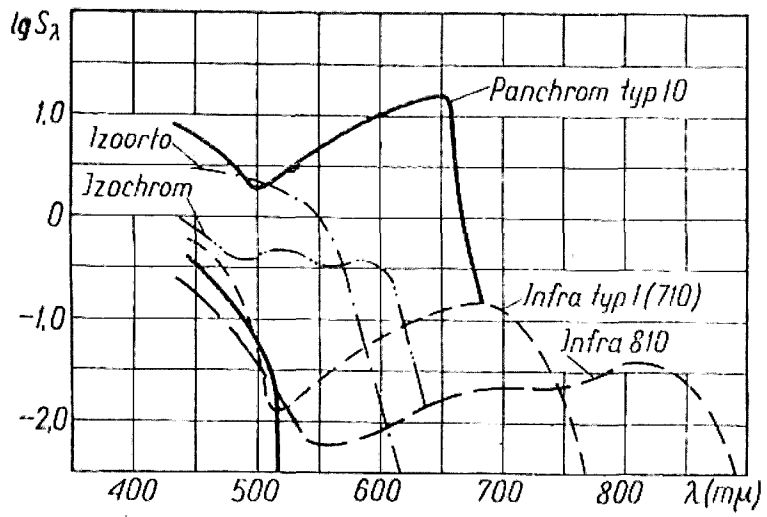


Infra 720

Infra 800

Rys. 25. Spektrogramy różnego rodzaju blon fotograficznych otrzymane przy naświetlaniu lampą pólwatową

byłyby tu błony infrachromatyczne; te jednak posiadają stosunkowo małą wrażliwość i dlatego nie stosuje się ich do zdjęć nocnych.



Rys. 26. Krzywe wrażliwości błon fotograficznych na światło różnego rodzaju (krzywa ciągła dolna dotyczy błony diapozytywowej)

§ 3. FOTOBOMBY

Fotobomby powinny spełniać szereg wymagań. Główne z nich polegają na tym, aby fotobomby przy wybuchu dawały płomień o odpowiedniej światłości, czasie trwania, składzie spektralnym, zgodnym z ogólną i spektralną wrażliwością błon fotograficznych.

Konstrukcja i właściwości balistyczne bomby powinny zapewnić odpowiedni lot oraz rozerwanie się bomby we właściwym punkcie toru.

W zależności od wysokości i prędkości lotu, jakości błony fotograficznej, siły światła obiektywu aparatu, przedmiotu fotografowanego itp. należy zmieniać punkt rozerwania bomby. Konstrukcja fotobomby powinna uwzględniać możliwość regulowania wysokości wybuchu bomby w zależności od wymienionych warunków.

Dalej należy zapewnić jednolitość produkcji bomb, przy czym światłość i czas świecenia poszczególnych bomb nie powinny różnić się znacznie od wielkości ustalonych dla fotobomb danego typu i przyjętych jako podstawa techniki nocnych zdjęć z powietrza.

Poza tym stawia się tutaj warunek prostoty oraz bezpieczeństwa elaboracji i użytkowania, zachowania ustalonych podstawowych własności podczas długiego przechowywania oraz szereg innych wymagań.

Na rysunku 27 pokazano budowę fotobomby BLC-50 stosowanej przez Niemców.

§ 4. METODY OZNACZANIA WSKAŹNIKÓW FOTOBŁYSKÓW

Wskaźniki fotobłysków stanowią:

I_{max} — maksymalna światłość błysku, w kandelach;

t_o — całkowity czas błysku, w sekundach;

t_{max} — czas od początku błysku do wystąpienia maksimum światłości.

Ponadto niejednokrotnie przy ustalaniu różnych mieszanin fotobłyskowych oblicza się energię świetlną błysku według wzoru:

$$L = \int_0^t I\,dt$$

wielkość ta wyrażona jest w kandelosekundach. Właściwą energię świetlną L_0 wyrażamy wzorem:

$$L_0 = \frac{L}{m},$$

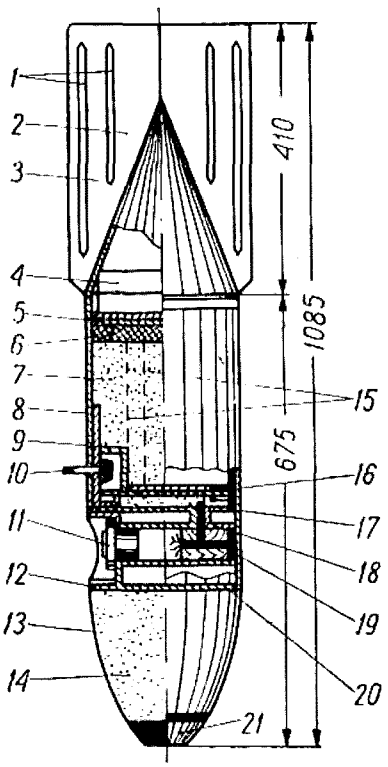
gdzie m jest to ciężar masy spalonej.

Pełną charakterystykę jakości promieniowania uzyskamy na podstawie następujących danych:

1) krzywej podziału spektralnego energii błysku,

2) temperatury świetlnej błysku,

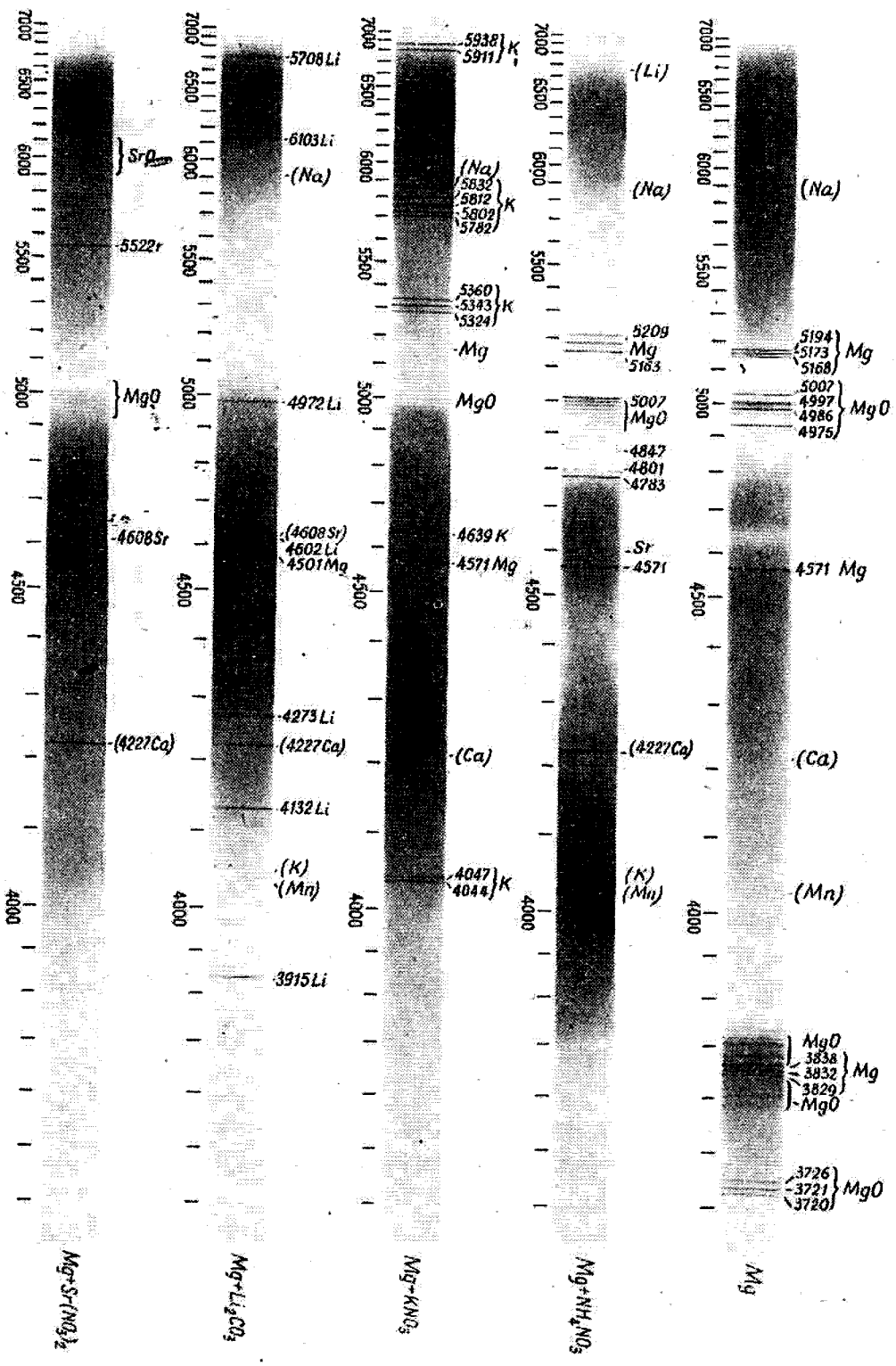
3) zmian temperatury świetlnej i podziału spektralnego energii w czasie trwania błysku.



Rys. 27. Budowa fotobomby BLC-50:

1 — żebra wzmacniające; 2 — stabilizator; 3 — otwory do przymocowania buczków; 4 — pierścień łączący stożek stabilizatora z korpusem bomby; 5 — podkładki; 6 — uszczelka filcowa; 7 — masa pirotechniczna; 8 — korpus bomby; 9 — cylinder; 10 — uchwyt bomby; 11 — zapalnik elektryczny; 12 — przepona; 13 — głowica bomby; 14 — beton; 15 — przepona ruchoma (prostokątna); 16 — uszczelka tekturowa; 17 — ładunek miotający (proch czarny); 18 — podkładka 7 mm; 19 — ścieżka prochowa; 20 — nasadka drewniana; 21 — korek głowicowy

Oznaczanie ilościowych i jakościowych wskaźników fotobłysków przedstawia poważne trudności wskutek nadzwyczajnej krótkotrwałości zjawisk świetlnych towarzyszących błyskowi przy spalaniu ładunku bomby. Dokładne pomiary ilościowych wskaźników promieniowania fotobłysków stały się możliwe dopiero po opracowaniu wyżej opisanych (rozdział XIII, § 6) rejestrujących luksomierzy fotoelektryczych, dających możliwość zapisu zmian intensywności świecenia w czasie błysku.



Rys. 28. Spektrogramy płomieni magnezu i różnych mas fotoblyskowych

Całkowity czas błysku i inne wskaźniki zmian w czasie określa się na oscylogramie.

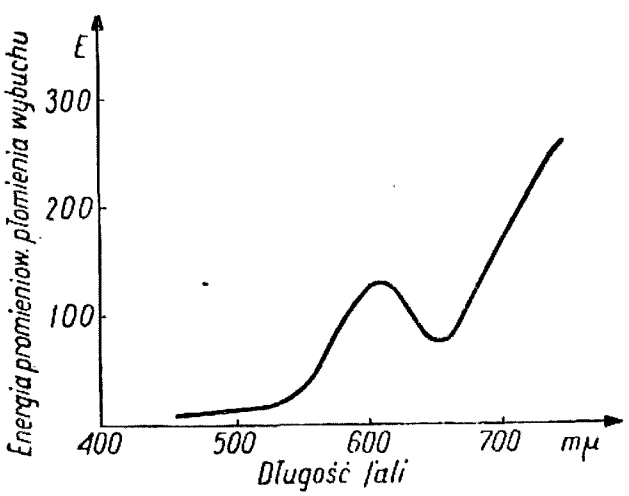
Aby obliczyć maksymalną światłość błysku według najwyższej rzędnej oscylogramu, należy przeprowadzić cechowanie luksomierza za pomocą lampy standartowej o znanej światłości, a następnie na podstawie wykresu należy znaleźć wielkość natężenia oświetlenia odpowiadającą największej wysokości rzędnej oscylogramu. Mnożąc znalezione natężenie oświetlenia przez kwadrat odległości między fotoogniwem a badanym błyskiem znajdujemy I_{max}.

Do badania wskaźników ilościowych promieniowania fotobłysków stosuje się spektrografy rozmaitych systemów.

Na rysunku 28 pokazano spektrogramy promieniowania niektórych mas fotobłyskowych. W każdym z nich widoczne jest intensywne widmo ciągłe, na którego tle zaznaczają się linie i pasma.

Widmo ciągłe daje promieniowanie rozżarzonych cząstek stałych i ciekłych produktów palenia mas fotobłyskowych. Intensywność widma ciągłego i położenie maksimum energii promieniowania zależą od temperatury płomienia błysku oraz od natury promieniujących produktów. Pojawienie się w widmie fotobłysku linii i pasm jest wywołane atomowym i cząsteczkowym promieniowaniem produktów palenia, znajdujących się w stanie pary lub gazu.

Układ pasm i linii zmienia się zasadniczo wraz ze zmianą składu masy fotobłyskowej. Na podstawie spektrogramów sporządza się wykres rozdziału energii w widmie promieniowania fotobłysku.



Rys. 29. Krzywe rozdziału energii świetlnej promieniowania błysku fotobomby

Na rysunku 29 podano typową krzywą rozdziału energii promieniowania błysku fotobomby. Jak widać, maksimum promieniowania błysku znajduje się w podczerwieni.

Dodać należy, że podane wyżej spektrogramy oraz krzywe rozdziału energii promieniowania, oparte również na podstawie tych spektrogramów, charakteryzują całkowite promieniowania błysku od początku palenia masy aż do całkowitego zaniku świecenia. Niekiedy ważna jest znajomość składu promieniowania w poszczególnych częściach widma w odpowiednich momentach błysku. W tym przypadku wykonuje się zdjęcie spektrogramu nie na nieruchomej błonie, lecz na błonie poruszającej się z określoną prędkością.

Analiza spektrogramów dokonanych w czasie palenia wykazała, że skład widmowy promieniowania nieustannie się zmienia. Przy tym najdłużej trwa promieniowanie w czerwonej części widma, a najkrócej w fioletowej. Najwyższa temperatura błysku, charakteryzująca się promieniowaniem we wszystkich częściach widma widzialnego, zostaje osiągnięta w momencie odpowiadającym maksymalnej światłości.

Analiza widmowa fotobłysków pozwala ustalić cenną regułę, że intensywność promieniowania i efektywność fotobłysków zależy przede wszystkim od temperatury płomienia.

§ 5. CZYNNIKI, OD KTÓRYCH ZALEŻĄ WŁASNOŚCI FOTOBŁYSKÓW

Pierwsze materiały stosowane w celu uzyskania fotobłysków stanowiły proszki i cienkie wstęgi magnezu lub innych łatwopalnych metali, spalanych na powietrzu. Jednakże spalanie na powietrzu przebiegało stosunkowo powoli, a uzyskiwane przy tym promieniowanie miało niewielką intensywność. Nieco lepsze wyniki osiągano przy wdmuchiwaniu proszków metali w płomień paliwa gazowego.

Spalanie w czystym tlenie magnezu, glinu i ich stopów, cyrkonu oraz pewnych innych metali w postaci cienkich folii przebiega już z większymi prędkościami i daje większą sprawność świetlną.

Obecnie masy fotobłyskowe przyrządza się najczęściej przez zmieszanie proszków magnezu oraz proszków innych metali z różnymi solami zawierającymi dostateczną ilość tlenu.

W odniesieniu do mas fotobłyskowych stawia się specjalne wymagania. Należą do nich:

1) minimalny czas trwania błysku,
2) maksymalna światłość błysku,
3) zgodność składu widmowego promieniowania z wrażliwością spektralną błony fotograficznej.

Czas trwania błysku, to jest czas, w którym obserwujemy świecenie płomienia, nie jest identyczny z czasem, w którym masa

spala się. Jeżeli czas palenia jest wyznaczony przez szybkość reakcji chemicznej między substancją palną a utleniaczem, to długotrwałość płomienia jest określona procesami ogrzewania i ostygania produktów palenia.

W każdym jednak razie szybkość reakcji palenia jest czynnikiem decydującym, określającym czas trwania błysku.

Prędkość palenia zależy z kolei od:

1. Składu masy, to jest od natury składników i stosunku ilościowego tych składników.
2. Stopnia rozdrobnienia składników.
3. Gęstości masy.
4. Natury i intensywności impulsu początkowego.
5. Ilości jednocześnie spalanej masy fotobłyskowej oraz od jej ułożenia w przestrzeni.

Masy fotobłyskowe z proszkiem aluminiowym palą się wolniej niż masy z proszkiem magnezowym. Dlatego też aluminium praktycznie nie stosuje się w masach fotobłyskowych.

Prędkość palenia mas fotobłyskowych zależy w dużej mierze od zawartych w nich utleniaczy.

Mieszaniny z nadmanganianem postasowym, nadchloranem potasowym i innymi podobnymi bardzo aktywnymi utleniaczami palą się intensywniej niż masy z azotanami, tlenkami lub siarczanami metali. Według danych Katza, w amerykańskich bombach standartowych M-46 uzyskuje się maksymalną światłość (500 milionów kandeli) w masach z nadmanganianem potasowym w czasie około 0,013 sek od początku błysku, podczas gdy przy użyciu mas z azotanem barowym maksimum intensywności błysku uzyskuje się po upływie około 0,025 sekundy.

W tablicy 53 podano czas błysku niektórych mas z proszkiem magnezowym.

Tablica 53

Nr	Mieszanina 1 g proszku magnezowego z:	Czas błysku sek
1.	0,75 g $KMnO_4$	0,03
2.	1,00 g KNO_3	0,07
3.	1,00 g $Ba(NO_3)_2$	0,07
4.	1,00 g $Sr(NO_3)_2$	0,10
5.	1,00 g $Th(NO_3)_4$	0,22
6.	0,50 g $Th(NO_3)_4$	0,24

Prędkość palenia mas fotobłyskowych zależy w znacznym stopniu od stosunku składników. Z reguły najszybciej palą się masy,

których składniki wzięto w stosunku stechiometrycznym. Masy, w których jest nadmiar substancji palnej lub nadmiar utleniacza, palą się wolniej, błysk ich trwa dłużej.

Im składniki są bardziej rozdrobnione, tym masy palą się szybciej. Przy tym stopień zmielenia metalu ma znaczenie największe.

Masy fotobłyskowe stosuje się w postaci proszku. Spalają się one z prędkościami rzędu setek, a niekiedy i tysięcy metrów na sekundę. Masy te dopóki nie utracą charakteru proszku, dopóty niezależnie od gęstości ładowania zachowują swoją prędkość palenia. Natomiast, jeżeli zostaną zaprasowane pod znacznym ciśnieniem, palą się jak szybko palące się masy oświetlające ze stałą prędkością 10—15 mm/sek.

Prędkość palenia mas fotobłyskowych wybitnie zależy od charakteru, intensywności i kierunku działania impulsu początkowego. Na przykład Foulon* stwierdza, że aby skrócić całkowity czas palenia masy fotobłyskowej, stosować należy nie impuls cieplny (zapłon elektryczny, ładunek prochu czarnego, lont prochowy itp.), lecz impuls wybuchowy (spłonka pobudzająca, ładunek wybuchowy itp.).

Również wielki wpływ na prędkość palenia masy ma ilość jednocześnie spalanej masy fotobłyskowej. Prędkość palenia masy fotobłyskowej pozostaje stała wówczas, gdy zmienia się ilość spalanej masy. Dopiero podczas spalania mas fotobłyskowych w ilościach przewyższających kilkadziesiąt gramów palenie przechodzi w wybuch. Ładunek masy fotobłyskowej umieszczony w postaci zwartej masy spala się intensywniej niż ten sam ładunek usypany w postaci długiej ścieżki.

Tablica 54

Ilość masy g	Czas błysku sek	Czas od początku błysku do maksimum promieniowania, sek
50	0,028	0,011
100	0,040	0,013
200	0,053	0,009
300	0,060	0,018
500	0,074	0,017
700	0,078	0,020
1000	0,080	0,026
1400	0,120	0,030

* Z. Foulon: *Schiess u. Spr.*, 28, 377, 1933.

Jednakże choćby ze zwiększeniem jednorazowego ładunku prędkość palenia wzrastała, to ogólny czas błysku nie maleje, lecz rośnie. Objaśnić to można tym, że rośnie nieco ogólny czas palenia przy zwiększeniu ilości masy oraz rośnie czas stygnięcia produktów palenia masy.

W tablicy 54 podano czas błysku ładunków o różnym ciężarze.

Światłość fotobłysku określają następujące czynniki:

1) ciepło palenia masy i zależna od niego temperatura płomienia,

2) obecność w płomieniu stałych i ciekłych produktów palenia o wysokiej zdolności promieniowania,

3) skład chemiczny masy, od którego zależy efekt cieplny reakcji palenia, oraz skład produktów palenia i skład widma promieniowania błysku,

4) wielkość ładunku,

5) wielkość płomienia błysku,

6) wytrzymałość osłony, w której umieszczono ładunek masy.

W celu uzyskania intensywnych błysków masy fotobłyskowe powinny dawać maksymalny efekt cieplny (ponad 2 kcal/g). Dlatego jako substancje palne mas fotobłyskowych stosuje się proszki metali o wysokiej kaloryczności: proszki magnezu, cyrkonu, tytanu, stopów magnezowych. Przy wyborze paliw metalicznych i utleniaczy mas fotobłyskowych kierujemy się tymi samymi względami co i przy wyborze paliw metalicznych wolno palących się mas oświetlających.

W pewnych przypadkach w celu uzyskania odpowiedniego czasu błysku, barwy płomienia itp. do podstawowej mieszaniny utleniacza i substancji palnej dodaje się substancji specjalnych barwiących płomień lub też substancji o innych specjalnych własnościach.

Dotąd opatentowano znaczną ilość mas fotoblyskowych o różnym składzie, w tym wiele zawierających pierwiastki ziem rzadkich w postaci czystej lub w postaci związków. Wiele z tych mas nie znalazło szerszego zastosowania z racji rzadkości stosowanych materiałów.

Najbardziej efektowne i najbardziej dostępne okazały się mieszaniny azotanów barowego lub strontowego z proszkami magnezu lub proszkami innych metali.

I tak patent angielski 27466 (1914 r.) proponuje stosowanie jako masy panchromatycznej mieszaniny złożonej z 60% azotanu strontowego i 40% proszku magnezowego. Mieszanina ta daje intensywne promieniowanie w czerwonej części widma uwarunkowane świeceniem tlenku strontowego i dlatego może być z korzyścią stosowana do zdjęć nocnych na błonach panchromatycznych.

Nie stosuje się mas z azotanem i azotynem sodowym z uwagi na znaczną higroskopijność tych soli.

Wskaźniki świetlne błysków w dużym stopniu zależą od stosunku składników mas. Lepsze światło błysków uzyskuje się w przypadku mas o pewnym nadmiarze metalu. Nadmiar substancji palnej spala się wtedy za pomocą tlenu powietrza. Sumaryczny efekt cieplny wzrasta, rosną również rozmiary płomienia.

W wyniku jednoczesnego zwiększenia temperatury płomienia i jego powierzchni rośnie intensywność błysku. Intensywność błysku rośnie również ze wzrostem ilości masy spalanej jednocześnie.

Natomiast wzrost światłości nie jest proporcjonalny do ilości masy. Z tablicy 55 widać, że światłość właściwa (na 1 g masy) wyraźnie maleje ze wzrostem ilości spalanej masy (ze 170 kandeli/g dla ładunku 50 g do 38 kandeli/g dla ładunku 1400 g).

Tablica 55

Ilość masy g	Maksymalna światłość tys. cd	Światłość właściwa masy cd/g	Powierzchnia płomienia m^2
50	8535	170	0,36
100	15291	153	0,75
200	22615	113	1,35
300	32281	107	2,14
500	43742	88	3,60
700	45090	64	5,40
1000	50217	50	6,50
1400	52879	38	7,30

Również z tablicy 55 wynika, że wielkość płomienia tworzącego się przy paleniu masy fotobłyskowej rośnie do pewnej granicy niemal proporcjonalnie z ilością użytej masy, ale przy dalszym powiększaniu ładunku zarówno wzrost wielkości płomienia, jak i światłości staje się mniejszy.

Pewien wpływ na sprawność świetlną błysku, a szczególnie na jej czas palenia ma wytrzymałość osłony, w której umieszczono masę (tablica 56).

Tablica 56

Osłona	Ciężar masy, g	Maksymalna światłość tys. od	Czas błysku sek	Czas osiągnięcia maksimum światłości, sek
Metalowa	340	38500	0,04	0,01
Kartonowa	340	33000	0,07	0,02

Bardzo ważną cechą mas fotoblyskowych jest ich wrażliwość na bodźce mechaniczne i cieplne. Od tej wrażliwości zależy stopień bezpieczeństwa wyrobu mas, elaboracji bomb oraz możliwość bezpiecznego ich użytkowania.

Najbardziej wrażliwe na uderzenie i tarcie są masy, które zawierają takie utleniacze, jak chlorany i nadmanganiany.

Tomlinson i Audricth* podają, że chlorany zmieszane ze sproszkowanymi metalami są wrażliwe na uderzenie i tarcie. Ponieważ zanotowano wybuchy takich mieszanin, autorzy polecają stosowanie nadchloranu potasowego jako bardziej stałego. Podają oni również, że nadmanganiany są bardzo silnymi utleniaczami i że mieszaniny zawierające nadmanganiany i sproszkowane metale są bardzo wrażliwe na uderzenie i tarcie.

Ci sami autorzy podają, że niebezpieczne są mieszaniny drobno zmielonych metali: aluminium i magnezu z takimi utleniaczami jak azotany, nadchlorany i chlorany. Jedna z najczęściej stosowanych mas fotoblyskowych, składająca się z delikatnie rozdrobnionego proszku stopu aluminium-magnez i azotanu barowego, jest nie tylko łatwo zapalna, ale i nadzwyczaj wrażliwa na tarcie i uderzenie.

Szczególnie wrażliwe na uderzenie są te masy fotobłyskowe, które zawierają choćby nieznaczne domieszki substancji ograniczn ych.

Bibliografia

1. L. T. Safronow: *Nocznoje wozdusznoje fotografirowanije.* Wojenizdat Moskwa 1947.
2. W. J. Michajłow (przy udziale W. I. Szebierstowa i G. A. Istomina): *Fotografija i aerofotografija,* Gieodiezizdat, Moskwa 1952.
3. N. P. Rożdziestwin: *Aerofotografija,* Wojenizdat, Moskwa 1947.
4. M. D. Konszin: *Aerofotografija,* Gieodiezizdat, Moskwa 1949.
5. N. F. Żirow: *Swieczenije pirotiechniczeskowo plamieni,* Oborongiz, Moskwa 1939.

---

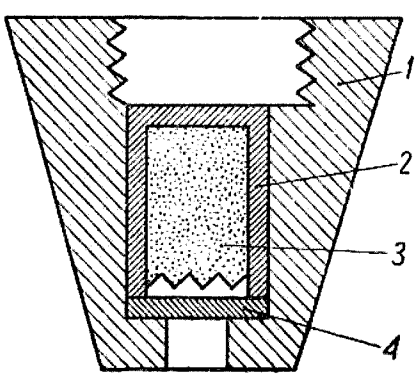
* W. Tomlinson, L. Audricth: *J. Chem., Educ.* **27**, nr 11, 606—609, 1950.

Rozdział XV

MASY SMUGOWE

§ 1. PODSTAWOWE WIADOMOŚCI O BUDOWIE SMUGACZY

Aby tor pocisku lub innych przedmiotów, poruszających się ze znaczną prędkością, uczynić widocznym zarówno w dzień, jak i w nocy, stosuje się specjalne elementy zwane smugaczami.



Rys. 30 Smugacz do zapalnika MD-5:
1 — nakrętka; 2 — tulejka; 3 — masa smugowa; 4 — krążek celuloidowy

Smugacz jest to część pocisku, która służy do wyznaczenia za pomocą masy dymotwórczej toru tegoż pocisku. Smugacz składa się zazwyczaj z masy dymotwórczej i osłony metalowej, za pomocą której łączymy go z pociskiem. Masę dymotwórczą prasujemy pod znacznym ciśnieniem (3000—8000 kG/cm^2).

W smugacze wyposaża się przede wszystkim pociski przeznaczone do rażenia celów poruszających się ze znaczną prędkością: samolotów, czołgów, pojazdów pancernych i innych. Smugacze umieszcza się w dennej części pocisku. Konstrukcja smugaczy bywa bardzo różnorodna.

I tak, w pociskach przeciwpancernych (rys. 30) tulejkę *2* z zaprasowaną w niej masą *3* wkłada się w nakrętkę *1*, którą następnie umocowuje się w zapalniku.

Czasami smugacz zaopatrzony jest w masywną osłonę metalową, tzw. miseczkę (rys. 31).

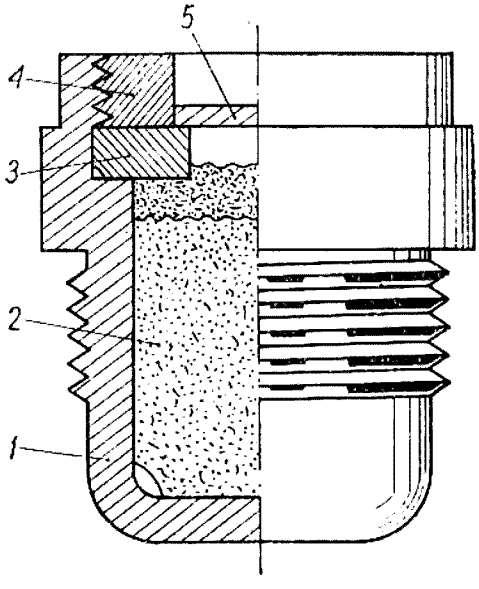
W pociskach odłamkowych małego kalibru artylerii przeciwlotniczej niejednokrotnie wykorzystuje się ciepło wydzielane przez dopalający się smugacz do zapalenia samolikwidatora, który powoduje wybuch pocisku (rys. 32). Przy wystrzale zapalają się masa podpałowa *1* i masa smugowa *2*, zaprasowane bezpośrednio

w dennej części pocisku *3*. Pocisk posiada zapalnik uderzeniowy *4* i ładunek wybuchowy *5*. Jeżeli pocisk nie osiąga celu, masa smugowa wypala się, a ciepło wytworzone przy paleniu zostaje przekazane do pirotechnicznego likwidatora *6*. Likwidator składa się z zaprasowanego prochu czarnego oraz miseczki metalowej jako osłony. Poprzez ów ładunek prochowy ciepło zostaje przekazane trzpieniowi metalowemu 7, wreszcie detonatorowi *8*, którego wybuch pobudza ładunek 5.

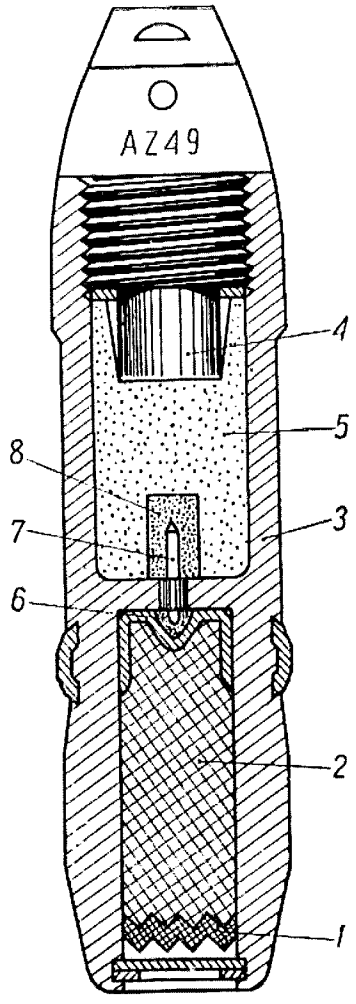
Konstrukcje smugaczy pocisków przeciwpancernych smugowych pokazano na rysunkach 33 i 34.

Zastosowanie do strzelania w dzień smugaczy zawierających masy dymne jest celowe wyłącznie na trasie nie dłuższej niż 1—2 km.

Literatura z okresu I wojny światowej podaje dane o stosowaniu pocisków smugowych z fosforem białym. Czyniono również próby stosowania mieszanin zbliżonych do mas dymów sygnalizacyjnych w celu uzyskania smugi dymów barwnych.

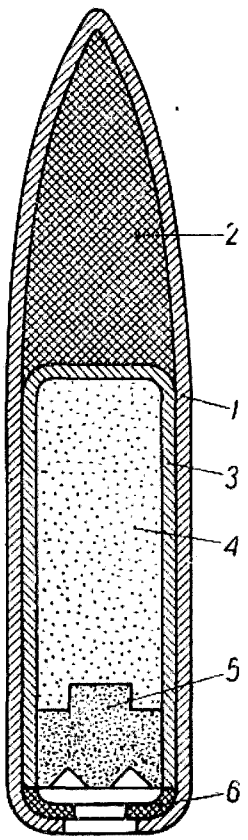


Rys. 31. Smugacz z masywną osłoną metalową:
1 — korpus smugacza (stalowy); 2 — masa smugowa; 3 — pierścień; 4 — nakrętka; 5 — krążek celuloidowy



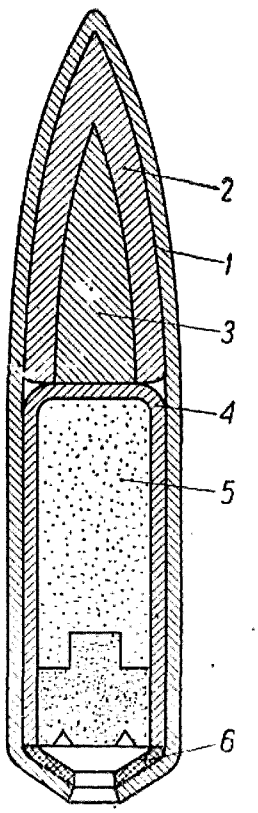
Rys. 32. Pocisk odłamkowo-smugowy z samolikwidatorem:
1 — masa podpalowa; 2 — masa smugowa; 3 — skorupa; 4 — zapalnik; 5 — ładunek wybuchowy; 6 — samolikwidator; 7 — trzpień metalowy; 8 — detonator

Obecnie smugacze wypełnia się przede wszystkim masami świetlnymi. Przez zwiększenie światłości płomienia tych mas osiąga się widoczność smugi nie tylko w nocy, ale i w dzień.



Rys. 33. Pocisk karabinowy smugowy T-30:

1 — koszulka; 2 — rdzeń ołowiany; 3 — tulejka; 4 — masa smugowa; 5 — masa podpalowa; 6 — pierścień



Rys. 34. Pocisk karabinowy przeciwpancerny smugowy BT-32:

1 — koszulka; 2 — rdzeń ołowiany; 3 — rdzeń stalowy; 4 — tulejka; 5 — masa smugowa; 6 — pierścień

Obliczanie światłości mas smugowych

Możliwość zauważenia punktu świecącego, znajdującego się w znacznej odległości, zależy przede wszystkim od ogólnej jasności terenu i jaskrawości tła, na którym ów punkt się znajduje.

Jaskrawość tła w zależności od pory dnia i stanu pogody zmienia się w szerokich granicach: jaskrawość nocnego nieba przy nowiu wynosi jedynie $1 \cdot 10^{-8}$ stilbów, jaskrawość białych obłoków w południe waha się w granicach od 0,5 do 3 stilbów.

Aby punkt świecący mógł być zaobserwowany gołym okiem, natężenie światła rzucone przez ten punkt na źrenicę powinno być większe od pewnej wielkości granicznej*.

To graniczne natężenie światła zależy od jaskrawości tła. W tablicy 57 podano natężenie światła dla nocy i dnia.

Tablica 57

Barwa ognia	Graniczne natężenie oświetlenia E_{gr} w lx	
	nocą	dniem
Czerwona	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$
Zielona	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$
Żółta	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Biała	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$

Z tablicy wynika, że w dzień wrażliwość oka ludzkiego jest mniejsza niż w nocy. Aby móc zaobserwować w dzień białą smugę w odległości do 2 km, należy uzyskać światłość smugi nie mniejszą niż:

$$I = E_{gr} \cdot R^2 = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 10^3)^2 = 6000 \text{ kandeli.}$$

Pochłanianie światła przez atmosferę zmusza nas do stosowania smugacza o jeszcze większej światłości. Uwzględniając pochłanianie światła przez atmosferę, minimalną światłość smugacza można wyrazić wzorem:

$$I = \frac{E_{gr} \cdot R^2}{a^{\frac{R}{1000}}},$$

gdzie: a — współczynnik przepuszczania światła przez warstwę atmosfery o grubości 1 km, R — odległość od punktu świecącego do oka w metrach, E_{gr} — graniczne natężenie oświetlenia.

Związek pomiędzy stanem atmosfery i współczynnikiem przepuszczania światła charakteryzują dane tablicy 58.

* Granicznym natężeniem oświetlenia jest minimalne natężenie dostrzegalne ludzkim okiem.

Tablica 58

Pogoda	Współczynnik przepuszczania światła a
Dobra	0,9
Średnia	0,8
Lekka mgła	0,6
Mgła	0,37
Gęsta mgła	0,005

Odległość widzialności punktowego źródła światła zależy jedynie od jego światłości, a nie od jaskrawości.

§ 2. WYMAGANIA STAWIANE MASOM SMUGOWYM

Masy smugowe powinny przede wszystkim spełniać wymagania stawiane masom oświetlającym, a mianowicie:

1) przy paleniu powinny wydzielać maksimum energii świetlnej,

2) powinny palić się z niewielką prędkością — kilku mm/sek.

Oprócz tego wymaga się, aby masy smugowe spełniały jeszcze pewne dodatkowe warunki, uzasadnione specjalnie trudnymi i bardzo specyficznymi okolicznościami, w których przebiegają procesy zapalenia ich oraz procesy palenia. Warunki te są następujące:

1. W większości przypadków (szczególnie przy konstrukcjach wskazanych na rysunkach 30—34) masy smugowe podlegają bezpośrednio działaniu wielkich ciśnień, które wytwarza palący się proch w przewodzie lufy broni palnej.

2. W momencie strzału cały ładunek pocisku, a więc i masa smugowa, podlega wielkim naprężeniom wskutek bezwładności pocisku.

3. Obrót pocisku w czasie lotu (liczba obrotów pocisków małokalibrowych jest rzędu kilku tysięcy na minutę) powoduje powstanie znacznych sił odśrodkowych w masie smugaczy i w produktach palenia.

4. W czasie lotu pocisku na torze w jego części dennej tworzą się prądy wirowe powietrza i powstaje podciśnienie.

5. Małe rozmiary smugaczy, a więc i małe rozmiary płomienia smugaczy, sprzyjają szybkiemu chłodzeniu płomienia.

W związku z powyższym masy smugowe powinny ponadto spełniać następujące warunki:

1) po zaprasowaniu masy te powinny mieć znacznie większą wytrzymałość niż wszystkie inne postacie mas pirotechnicznych;

2) masy mimo silnego zaprasowania powinny dobrze zapalać się od mas podpałowych;

3) po spaleniu w osłonie smugacza powinna pozostawać maksymalna ilość żużla.

Niespełnienie pierwszego warunku prowadzi do częściowego lub całkowitego wypalenia się smugacza w przewodzie lufy, wskutek czego obserwuje się smugę „krótką" lub pocisk bez smugi, przy czym obserwuje się szybkie niszczenie lufy.

Drugi warunek narzuca jako konieczność stosowanie w masach łatwopalnych substancji palnych (np. magnezu).

Ostatni warunek jest szczególnie ważny dla tych rodzajów pocisków, których ciężar smugacza jest znaczny w porównaniu z ciężarem samego pocisku. Warunek ten wypływa z dążności do uzyskania prawidłowego lotu pocisku łącznie ze smugaczem. Im więcej żużla zostanie po wypaleniu smugacza, tym mniejsza będzie całkowita strata ciężaru pocisku i tym mniej odchyli się on od normalnego toru. Szczególnie wielkie znaczenie posiada tworzenie się żużla dla smugowych pocisków karabinowych. Ciężar masy smugowej stanowi około 10% ciężaru całego pocisku.

W związku z powyższym należy dodać, że w praktyce ostatni warunek nie zawsze może być spełniony w stopniu dostatecznym. I chociaż z reguły ciężar stałych produktów palenia wynosi 60—80% ciężaru masy, to jednak część ich zostaje przez strumień gazów uniesiona ze strefy reakcji w powietrze. Doświadczenie wykazuje*, że ciężar żużla pozostającego w smugaczu wynosi 35—45% ciężaru całej masy.

Jest pożądane, aby oprócz podanych wyżej podstawowych wymagań został spełniony również warunek dobrej sypkości masy przy dozowaniu jej do smugacza, gdyż dozowanie odbywa się objętościowo za pomocą specjalnych przyrządów.

§ 3. SKŁAD MAS SMUGOWYCH. METODY BADANIA MAS

Zasady układania recept mas smugowych (zwłaszcza mas o smudze białej) są bardzo zbliżone do zasad, którymi kierujemy się przy układaniu recept mas oświetlających.

Podstawowe składniki mas smugowych stanowią utleniacz, substancja palna i lepiszcze.

---

* I. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii*, Oborongiz, 1940 str. 109.

Najczęściej używanymi utleniaczami są azotan barowy, a dla mas o smudze czerwonej — azotan strontowy.

Podstawową substancją palną mas smugowych jest wyłącznie magnez. Przeszkodą w stosowaniu aluminium są trudności zapalania mas aluminiowych.

Zmniejszenie prędkości palenia mas smugowych można osiągnąć wprowadzając do nich pewną ilość organicznego lepiszcza: żywiczaniu wapnia, szelaku, asfaltytu, etylocelulozy lub innych.

W tablicy 59 podano składy mas o smudze białej i czerwonej.

Tablica 59

Skład i wskaźniki świetlne mas o smudze białej i czerwonej*

Składniki	Zawartość składników w %						
	1	2	3	4	5	6	7
Azotan barowy	55	65	49	52	39	—	—
Nadtlenek barowy	—	—	—	—	3	—	—
Azotan strontowy	—	—	—	—	—	60	62
Magnez	35	25	36	40	44	30	22
Stop AM	—	—	—	—	—	—	2
Szczawian sodowy	—	—	—	—	8	—	—
Szczawian potasowy	—	—	—	6	—	—	—
Polichlorek winylu	—	—	—	—	—	—	8
Lepiszcze—żywica	10	10	15	2	6	10	6
Prędkość palenia mm/sek	4,7	3,1	4,0	—	—	3,1	—
Energia świetlna właściwa cd·sek/g	5300	4400	6500	—	—	4400	—

* Dane o prędkości palenia i o energii świetlnej właściwej dla mas 1—3 i masy 6 wzięto z książki I. Bystrowa: *Kratkij kurs pirotechnii*, str. 112. Badania prowadzono z masami zaprasowanymi w osłonkach o średnicy około 10 mm.

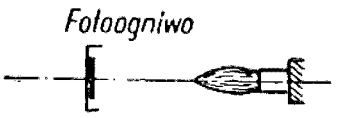
Oprócz składników wymienionych w tablicy 59 stosuje się w masach smugowych: nadtlenek strontowy, węglan strontowy, fluorek strontowy, grafit, krzemek wapniowy i inne.

Światłość i czas palenia mas smugowych oznacza się niekiedy przy spalaniu statycznym (rys. 35). Próba taka w większości przypadków nie może dać jednak pewnej oceny światłości mas w czasie lotu. Zwykle w czasie lotu prędkość palenia nieco zwiększa się w porównaniu z prędkością palenia w stanie statycznym; światłość również się nieco zmienia.

Najbardziej celowe byłoby prowadzenie prób laboratoryjnych w warunkach najbardziej zbliżonych do warunków, w których się

je praktycznie stosuje. Oznacza to, że należy przy badaniu nadać obroty smugaczowi, umieścić smugacz w tunelu aerodynamicznym i zastosować ciąg powietrza o prędkości zbliżonej do prędkości lotu pocisku.

Oprócz podanych prób duże znaczenie ma oznaczenie gęstości zaprasowanej masy. Niekiedy bada się masy pod mikroskopem w celu ustalenia ewentualnych pęknięć masy. W pewnych przypadkach bada się również prędkość palenia przy ciśnieniach wysokich i niskich. Jednak ostateczną ocenę jakości smugaczy można uzyskać przy próbach poligonowych.



Rys. 35. Położenie smugaczy przy fotometrowaniu

Bibliografia

1. I. W. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii,* Oborongiz, Moskwa 1940, str. 107—112.
2. H. Eppig: *German Tracer Composition,* London 1945.
3. S. Mik: *Trassirujuszcze bojepripasy,* Statja w sbornikie GAU RKKA „Pirotechnija", Chimtiechizdat, 1933.
4. G. M. Trietjakow: *Bojepripasy artillerii,* Wojenizdat, Moskwa 1947, str. 209—211.
5. G. Girszland, S. Richlin: *Tiechnologija izgotowlenija trassierow, Army Ordnance,* 32, nr 164, 1947.

Rozdział XVI

MASY OGNI SYGNALIZACYJNYCH

§ 1. SYSTEMY SYGNALIZACJI. WYMAGANIA STAWIANE MASOM OGNI SYGNALIZACYJNYCH

Ognie sygnalizacyjne służą do utrzymywania łączności w dzień i w nocy.

Najczęściej sygnalizację przeprowadza się za pomocą trzech barw: czerwonej, żółtej i zielonej. W razie potrzeby ogień żółty może być zastąpiony ogniem białym otrzymywanym przy paleniu mas oświetlających.

Nieracjonalne jest stosowanie do sygnalizowania czterech lub pięciu barw, to znaczy barwy czerwonej, żółtej, zielonej, niebieskiej, białej i seledynowej, gdyż rozróżnianie barw na większych odległościach nie jest w tym przypadku pewne.

Obecnie stosuje się następujące pirotechniczne środki sygnalizacji nocnej: 26 mm naboje sygnalizacyjne (rys. 36), granaty sygnalizacyjne karabinowe (rys. 37 i 38) i specjalne sygnały nocne.

Masy ogni sygnalizacyjnych powinny spełniać niżej podane wymagania specjalne:

1. Płomień uzyskiwany przy paleniu mas ogni sygnalizacyjnych powinien mieć barwę wykluczającą możliwość pomylenia sygnałów różnych kolorów. „Czystość" barwy płomieni* mas ogni sygnalizacyjnych powinna być nie mniejsza niż 70—75%.

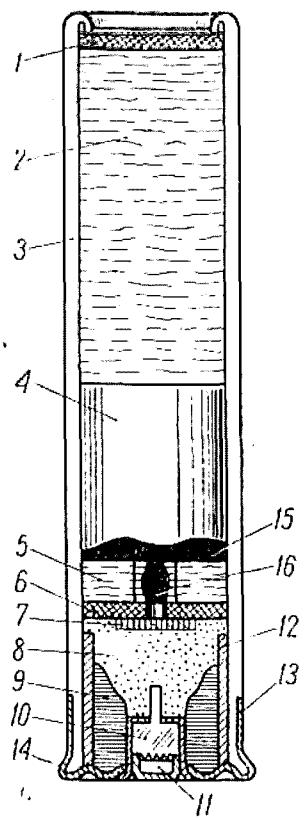
2. Ilość energii świetlnej wydzielającej się podczas palenia masy powinna być możliwie duża, to znaczy energia świetlna właściwa ma być rzędu kilku tysięcy cd · sek/g. Światłość gwiazdek sygnalizacyjnych ma wynosić przynajmniej kilka tysięcy kandeli, co daje pewność zaobserwowania ich w nocy. Tak na przykład w celu umożliwienia obserwacji sygnału zielonego ognia na odległość 10 km (przy współczynniku przepuszczania światła przez

---

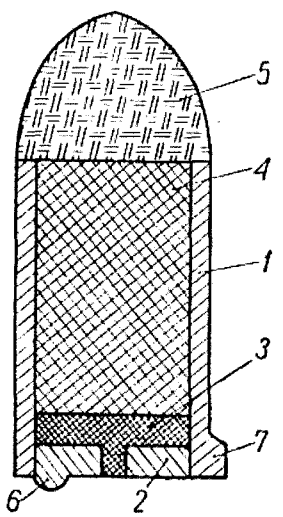
* Bardziej szczegółowy opis podano w § 2.

atmosferę $a = 0{,}8$) światłość tego sygnału powinna wynosić przynajmniej:

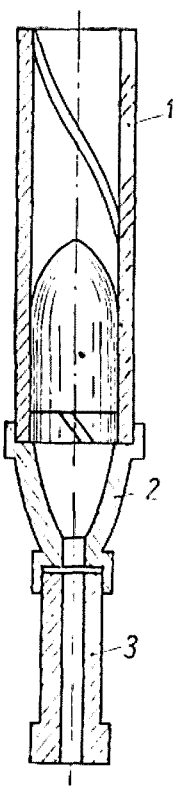
$$\frac{1{,}2 \cdot 10^{-6}(10^4)^2}{0{,}8^{10}} = 1120 \text{ kandeli.}$$



Rys. 36. Nabój sygnalizacyjny 26 mm:
1 — przybitka kartonowa; 2 — wypełnienie wojłokowe; 3 — łuska zwijana z papieru; 4 — materiał służący do oświetlania; 5 — krążek wojłokowy; 6 — krążek kartonowy; 7 — krążek z merli; 8 — ładunek miotający; 9 — pierścień kartonowy; 10 — kowadełko; 11 — spłonka zapalająca; 12 — rurka żelazna; 13 — stopka mosiężna; 14 — kryza; 15 — masa podpałowa; 16 — stopina



Rys. 37. Sygnalizacyjny granat do broni strzeleckiej używany podczas działań nocnych:
1 — korpus; 2 — przybitka; 3 — masa podpałowa; 4 — masa zasadnicza; 5 — masa pozorna; 6 — znaki odróżniające; 7 — występ prowadzący



Rys. 38. Granatnik:
1 — korpus;
2 — kielich;
3 — szyjka

3. Masy powinny spalać się z prędkością rzędu kilku milimetrów na sekundę. Gwiazdki sygnalizacyjne palą się zwykle z prędkością 3—6 mm/sek.

Idealna byłaby taka masa ogni sygnalizacyjnych, której płomień dawałby promieniowanie jedynie w pewnej określonej części widma. Takie promieniowanie można by nazwać monochromatycznym, a czystość barwy wynosiłaby 100%. Jednak w rzeczywistości płomienie ogni sygnalizacyjnych posiadają zawsze pewne choćby niewielkie promieniowanie i w innych częściach widma.

Stosunek intensywności promieniowania monochromatycznego do całkowitego widzialnego promieniowania płomienia nazywa się czystością barwy płomienia, wyrażaną zazwyczaj w procentach.

Na przykład czystość barwy płomieni mas ognia czerwonego może być wyrażona równaniem:

$$p = \frac{I(620 - 760\ \text{m}\mu) \cdot 100}{I(400 - 760\ \text{m}\mu)}.$$

W pewnych wypadkach wygodnie jest posługiwać się następującym wyrażeniem:

$$p = \frac{I_\lambda \cdot 100}{I_\lambda + I_b},$$

gdzie I_λ — intensywność promieniowania monochromatycznego,
I_b — intensywność promieniowania światła białego.

Płomień o małej czystości barwy nie może mieć przy obserwacji na oko wyraźnej barwy, gdyż zwykłe światło białe może być uzyskane przez zmieszanie: $^1/_3$ światła czerwonego, $^1/_3$ zielonego i $^1/_3$ niebieskiego.

Substancje znajdujące się w stanie gazowym i w ten lub inny sposób pobudzone dają nieciągłe widmo promieniowania* będące widmem liniowym lub pasmowym. Dlatego w płomieniu mas ogni sygnalizacyjnych, w przeciwieństwie do mas oświetlających, powinno przeważać promieniowanie fazy gazowej.

Widmo liniowe dają jedynie jednoatomowe pary i gazy i dlatego uzyskało ono nazwę atomowego. Linie w takim widmie układają się charakterystycznymi grupami zwanymi seriami.

Widmo pasmowe składa się z jednego pasma lub z szeregu pasm o rozmaitej szerokości, znajdujących się w różnych częściach widma. Jednakże za pomocą silnego spektroskopu, dającego znaczne rozszczepienie, można zauważyć, że pasma te składają się ze znacznej liczby bardzo blisko siebie położonych linii.

* Widma ciągłe świecących gazów daje się zaobserwować tylko w zupełnie specjalnych warunkach. Wodór np. daje widmo ciągłe pod wielkim ciśnieniem.

Widmo pasmowe uzyskuje się przy promieniowaniu cząsteczek znajdujących się w stanie gazowym i dlatego nazywa się ono widmem cząsteczkowym.

§ 3. ZASADY ZESTAWIANIA MAS OGNI SYGNALIZACYJNYCH

Skład masy ogni sygnalizacyjnych zestawia się w oparciu o niżej podane reguły.

1. Ilość energii wydzielająca się przy paleniu masy powinna być dostateczna do wzbudzenia lub jonizacji atomów lub cząsteczek znajdujących się w płomieniu w stanie gazowym. W praktyce dostatecznie barwne promieniowanie można otrzymać tylko w przypadku mas, które przy paleniu wydzielają co najmniej 0,8 kcal/g.

2. Jeśli wykorzystuje się promieniowanie cząsteczkowe, to temperatura płomienia nie powinna przewyższać granic, przy których obserwuje się już dysocjację cząsteczek.

A więc na przykład temperatura płomieni mas ogni zielonych nie powinna przewyższać 2000°C.

3. Składniki mas powinny podczas palenia dawać jedynie niedużą ilość stałych produktów reakcji.

Wprowadzenie do mas ogni sygnalizacyjnych większej ilości (ponad 15—20%) proszków metali (magnezu lub glinu) znacznie zwiększa jaskrawość płomieni, ale jednocześnie obniża czystość ich barwy.

4. Składniki masy powinny być dobrane w ten sposób, aby niepożądane promieniowanie produktów gazowych reakcji w innych częściach widma było możliwie nieznaczne. Osiąga się to przez odpowiedni dobór utleniaczy.

5. Pierwiastki lub związki uzyskane przy paleniu masy, nadające barwę płomieniowi, powinny być możliwie łatwo lotne i już w temperaturze 1000—1200°C powinny całkowicie przechodzić w stan gazowy. Dlatego też w celu uzyskania barwnych płomieni wykorzystuje się często promieniowanie chlorków metali ziem alkalicznych, będących związkami łatwo lotnymi.

Masy ogni sygnalizacyjnych zawierają zwykle następujące składniki:

1) utleniacze,
2) substancje palne będące jednocześnie lepiszczami,
3) sole barwiące płomień.

Oprócz tego w masach ogni sygnalizacyjnych można często spotkać:

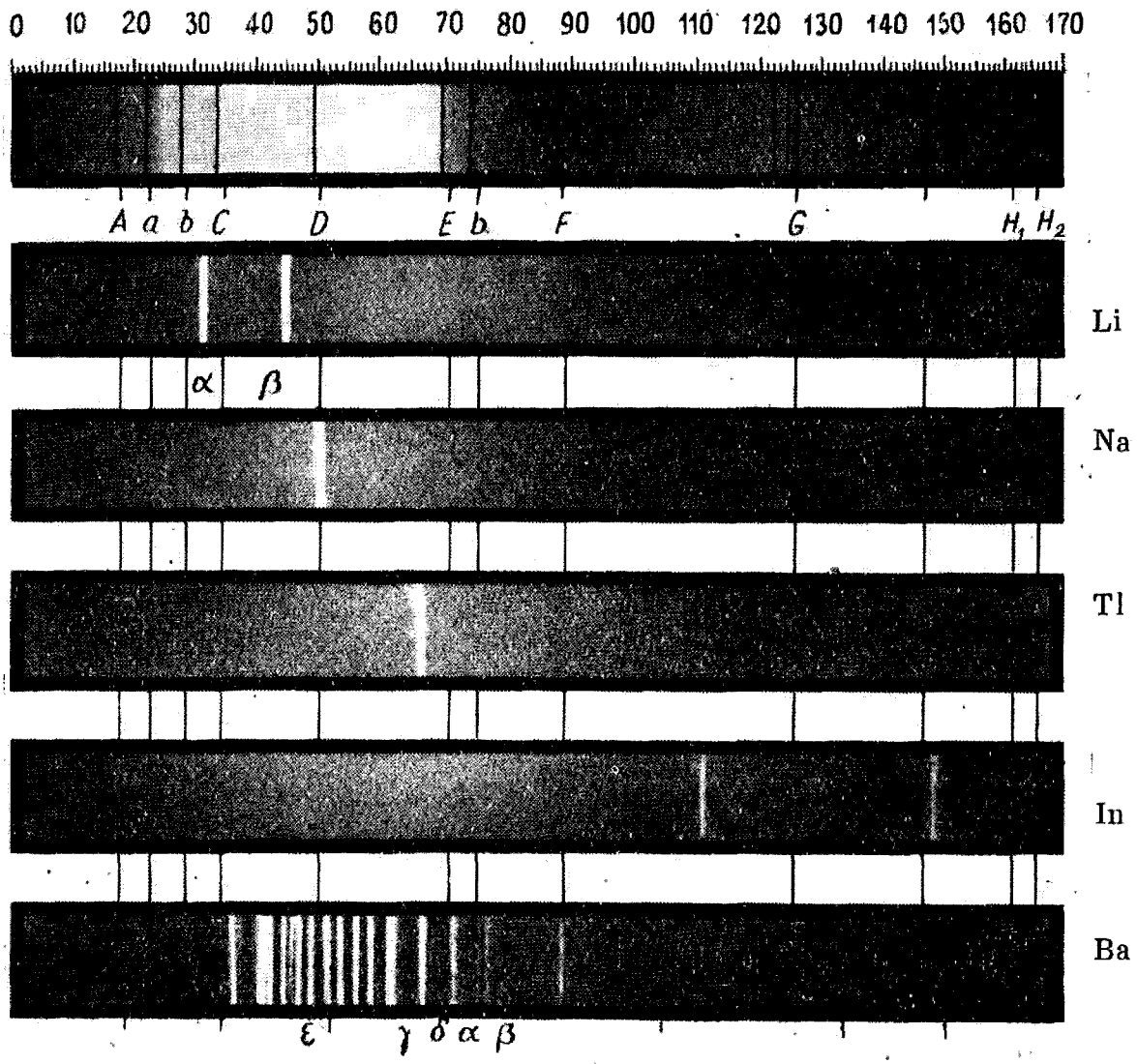
4) substancje poprawiające barwę płomieni; są to zwykle związki chloroorganiczne,

5) substancje palne w postaci proszków magnezu lub aluminium.

§ 4. PROMIENIOWANIE ATOMOWE. MASY OGNI ŻÓŁTYCH

W celu uzyskania barwnego płomienia wykorzystuje się te pierwiastki, które posiadają jaskrawe linie w jednej tylko części widma. Do takich pierwiastków należą przede wszystkim sód, lit, tal i ind.

Ich linie charakterystyczne to: dla sodu żółta 589 i 589,6 mμ, dla litu czerwona 671 mμ i oranżowa 610 mμ, dla talu zielona 535 mμ i dla indu niebieska 451 mμ (patrz rys. 39). Sole tych me-



Rys. 39. Widmo słoneczne (pierwsze od góry) i widmo par metali: Li, Na, Tl, In, Ba

tali łatwo dysocjują w temperaturze 1000°C i wyższej, dlatego w płomieniu pojawiają się linie par metali.

W praktyce do wyrobu mas ogni sygnalizacyjnych nie stosuje się soli litu, talu i indu, a to ze względu na brak dostatecznej bazy surowcowej. Natomiast promieniowanie atomowe par sodu jest wykorzystywane.

Odpowiednie sole sodowe powinny łatwo dysocjować w temperaturach wysokich, mieć dużą zawartość sodu oraz nie powinny być higroskopijne.

Intensywność linii sodu w płomieniu jest proporcjonalna do ilości metalu wprowadzonego do płomienia.

Oprócz żółtej linii sodu — D (589—590 mμ) w wysokich temperaturach mogą pojawiać się i inne linie sodu (616, 568, 509 i 498 mμ), jednak intensywność ich jest stosunkowo mała i nie mają one znaczenia praktycznego.

Takie sole sodowe, jak $NaNO_2$ lub Na_2SO_4 mogłyby spełniać w masie jednocześnie rolę utleniaczy, jednakże praktycznie stosuje się je bardzo rzadko w masach ogni żółtych ze względu na ich dużą higroskopijność.

Azotan sodowy — $NaNO_3$, mimo że jest higroskopijny, był stosowany w masach ogni żółtych w czasie II wojny światowej.

Spośród innych soli sodowych stosowano najczęściej szczawian sodowy, fluorek sodowy, kriolit i fluorokrzemian sodowy. Własności tych soli podano w tablicy 60. Wskutek małej rozpuszczalności sole te są niehigroskopijne.

Na przeszkodzie stosowania kwaśnego węglanu sodowego stoi jego niezwykle łatwy rozkład (już w temperaturze 60°C wydziela się CO_2).

Dziesięciowodny boran sodowy $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ jest praktycznie niehigroskopijny, jednakże zawiera tylko 12% sodu; całkowite jego odwodnienie jest trudne.

Dawne masy ogni żółtych zawierały chloran potasowy jako utleniacz, a żywicę jako substancję palną. Oto przykłady:

I		II	
Chloran potasowy	60%	Chloran potasowy	60%
Szczawian sodowy	25%	Kriolit	25%
Szelak	15%	Iditol	15%

Reakcja palenia masy I da się wyrazić równaniem:

$$0{,}50\ KClO_3 + 0{,}20\ Na_2C_2O_4 + 0{,}05\ C_{16}H_{24}O_5 = 0{,}50\ KCl + 0{,}20\ Na_2CO_3 + 0{,}60\ H_2O + 0{,}35\ CO_2 + 0{,}65\ CO.$$

Masy te wydzielają podczas palenia mało ciepła (poniżej 1,0 kcal/g) i płomień ich posiada niewielką światłość.

W płomieniu masy tworzy się chlorek potasowy, dający atomowe promieniowanie potasu. Promieniowanie to jest jednak nikle

Tablica 60

Własności soli sodowych

Substancja	Ciężar cząsteczkowy	Zawartość sodu %	Ciężar właściwy	Rozpuszczalność g/100 g roztworu (20°C)	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Uwagi
Szczawian sodowy $Na_2C_2O_4$	133,7	34,4	2,3	3,7	—	—	Szczawian sodowy rozkłada się już w temperaturze 200 °C na Na_2CO_3 i CO
Fluorek sodowy NaF	42,0	54,9	2,7	4,1	992	1695	Ciepło parowania fluorku sodowego wynosi 62 kcal/mol
Kriolit Na_3AlF_6	210,0	32,8	2,9	trudno rozpuszczalny	920	—	
Fluorokrzemian sodowy Na_2SiF_6	188,1	24,4	2,7	0,65	—	—	Fluorokrzemian sodowy w temperaturze 1000 °C dysocjuje niemal całkowicie na $2NaF + SiF_4$

w porównaniu z intensywnością linii D, tak że czystość barwy utrzymuje się w granicach 80—85%

W ogóle — ponieważ sole potasowe bardzo nikło promieniują w płomieniach — stosuje się je jako utleniacze w masach ogni sygnalizacyjnych.

Masy ogni żółtych o znacznej jaskrawości płomienia zawierają magnez jako substancję palną, a jako utleniacz — azotan potasowy i sodowy.

Masa o składzie:

Azotan potasowy	37%
Szczawian sodowy	30%
Magnez	30%
Żywica	3%

wydziela przy paleniu dużą ilość ciepła (ponad 1,0 kcal/g), a energia świetlna właściwa tej masy wynosi około 4000 cd · sek/g.

W czasie II wojny światowej Niemcy stosowali masę o składzie:

Azotan sodowy	56%
Magnez	17%
Polichlorek winylu	27%

Światłość gwiazdek o średnicy 22 mm sporządzonych z tej masy osiąga wartość 11 000 kandeli.

Dodatek chlorku winylu nie jest tutaj konieczny, gdyż masy ogni żółtych, mające atomowy charakter promieniowania, nie wymagają wprowadzenia takiej substancji.

§ 5. MASY OGNI CZERWONYCH

Czerwony płomień mas uzyskuje się praktycznie przez użycie w masach związków strontu. Jednak nie można wykorzystać atomowego świecenia strontu, gdyż wypada ono w krótkofalowej części widma (w płomieniu palnika gazowego obserwuje się linię 461 mμ).

Tlenek strontowy daje szerokie pasmo w oranżowoczerwonej części widma z maksimum promieniowania około 606 mμ. Takie samo widmo daje azotan strontowy (rys. 40).

Płomień uzyskiwany przy promieniowaniu tlenku strontowego ma praktycznie barwę różową, a nie czerwoną, gdyż wskutek wysokiej temperatury wrzenia tlenku strontowego (ponad 2500°C) uzyskanie znacznego stężenia jego par jest bardzo trudne.

Chlorek strontowy dysocjuje w wysokich temperaturach i daje monochlorek strontu oraz wolny chlor:

$$2\,SrCl_2 \rightleftarrows 2\,SrCl + Cl_2.$$

Monochlorek strontu można otrzymać podczas ogrzewania mieszaniny $SrCl_2$ i Sr do 1000°C w atmosferze argonu.

Istnienie cząsteczek SrCl stwierdzono również przy obserwowaniu widma w mieszaninie par $SrCl_2$ i Sr ogrzanych w granicach 1000—1200°C.

Widmo SrCl wykazuje charakterystyczne pasma podwójne. Stosunek intensywności I tych pasm w widzialnej części widma przedstawia się jak niżej:

λ	688	674	661	648	636 mμ
I	3	10	10	10	10

Chlorek strontowy $SrCl_2$ topi się w temperaturze 870°C, a powyżej tej temperatury wykazuje znaczną prężność pary. Temperatura wrzenia (obliczona przez ekstrapolację) wynosi 1250°C. Ogrzany w atmosferze tlenu $SrCl_2$ przechodzi stopniowo w SrO.

Chloran strontowy daje w płomieniu widmo identyczne z widmem chlorku strontowego.

Fluorek strontowy rozkłada się przy ogrzewaniu i tworzy monofluorek strontu:

$$2\,SrF_2 \rightleftarrows 2\,SrF + F_2.$$

Monofluorek strontu posiada dwa układy pasm w widzialnej części widma: w czerwonooranżowej od 678 do 628 mμ i w żółtozielonej od 586 do 562 mμ. Obecność żółtozielonych pasm wyklucza stosowanie fluorku strontowego do mas ogni czerwonych.

W praktyce masy ogni czerwonych sporządza się biorąc za podstawę promieniowanie tlenku lub monochlorku strontu z tym, że promieniowanie monochlorku jest znacznie intensywniejsze, a ponadto leży w mocnoczerwonej części widma. Tym tłumaczy się dążenie do wprowadzania chloru w skład mas ogni czerwonych.

Na przeszkodzie w stosowaniu chloranu strontowego stoi jego higroskopijność oraz wrażliwość mas opartych na tej soli.

Chlorek strontowy jest również higroskopijny i dlatego rzadko używamy go w masach. Wilgotność względna pary wodnej nad nasyconym roztworem $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ wynosi 65,6%.

Chlor wprowadza się do masy w postaci chloranu lub nadchloranu potasowego albo w postaci związków chloroorganicznych.

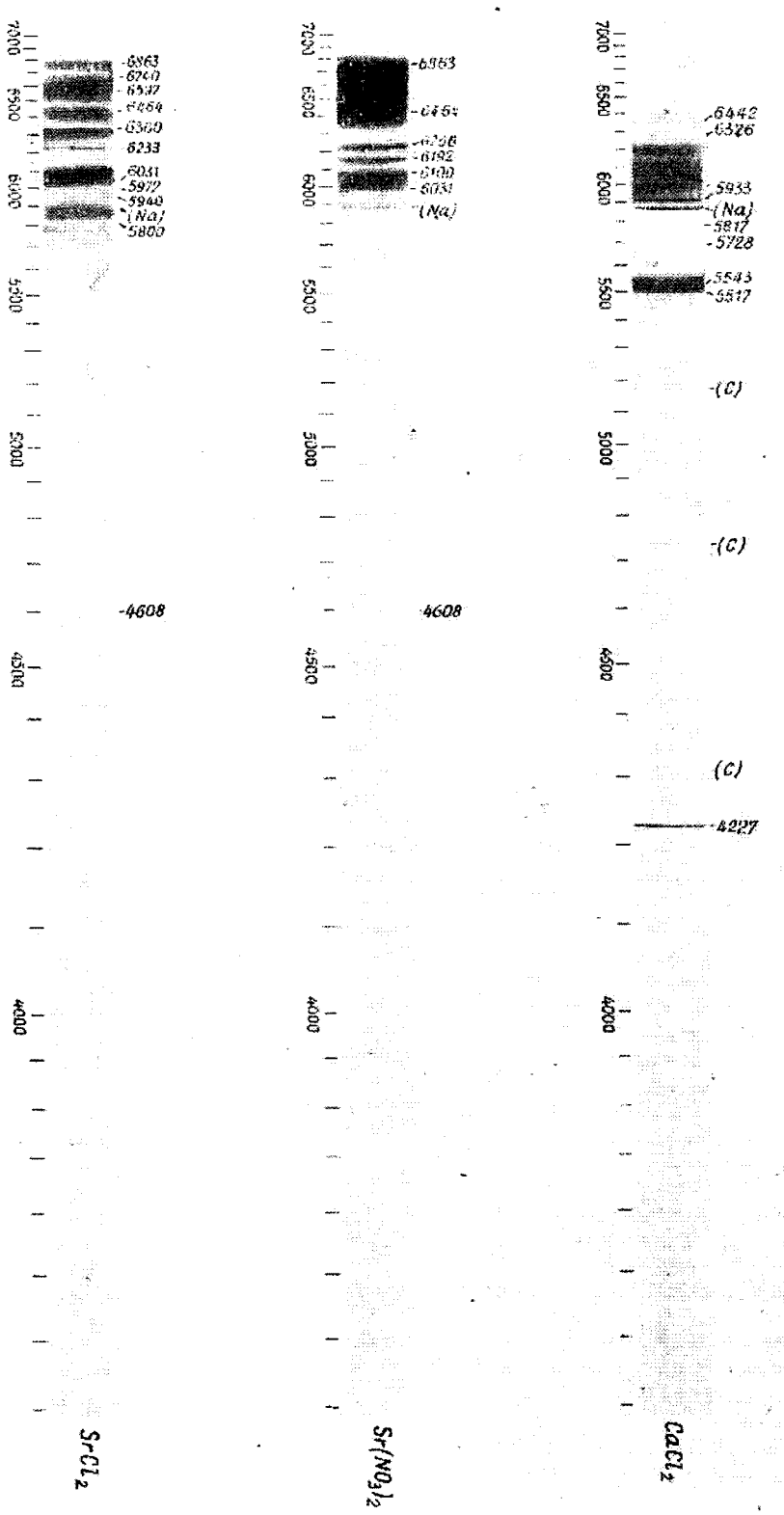
Jako sole barwiące płomień stosuje się węglan, szczawian, azotan i znacznie rzadziej siarczan strontu.

W tablicy 61 podano własności fizykochemiczne tych soli z po-

Tablica 61

Własności soli strontu

Substancja	Ciężar cząsteczkowy	Zawartość strontu %	Ciężar właściwy	Uwagi
$SrCO_3$	147,6	70,0	3,6	dysocjuje całkowicie w temp. 1300°C na SrO i CO_2
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	195,6	53,0	—	traci wodę w temperaturze do 150°C; rozkład szczawianu rozpoczyna się w temperaturze 200°C;
$SrSO_4$ (celestyn)	183,7	56,5	3,9	zaczyna rozkładać się w temperaturze 1130°C; temperatura topnienia 1605°C



Rys. 40. Widma związków strontu i wapnia

minięciem azotanu strontowego, o którym była już mowa w rozdziale II.

Wszystkie wymienione tu sole są trudno rozpuszczalne w wodzie.

W tablicy 62 podano kilka przykładów mas ogni czerwonych.

Tablica 62

Masy ogni czerwonych

Składniki	Zawartość składników w%						
	1	2	3	4	5	6	7
Chloran potasowy	60	57	60	54	25	—	—
Azotan strontowy	—	—	—	36	66	57	52
Węglan strontowy	25	25	—	—	—	—	—
Szczawian strontowy	—	—	25	—	—	—	—
Magnez	—	—	—	—	—	23	20
Iditol	15	—	15	—	—	—	—
Szelak	—	18	—	10	9	—	—
Polichlorek winylu	—	—	—	—	—	20	15
Monostyren	—	—	—	—	—	—	13

Masy od 1 do 3 dają płomień o czystości barwy 80—90%. Czystość barwy płomienia masy 5 jest bardzo mała. Gwiazdki z masy 6 o średnicy 22 mm dają przy paleniu światłość około 10 000 kandeli. W masie 7 znajduje się nienasycony węglowodór — monostyren, który może polimeryzować i twardnieć (wobec katalizatora — chlorku cynowego).

Korzystne jest zestawienie mas ogni czerwonych o ujemnym bilansie tlenowym, gdyż atmosfera redukująca utrudniająca utlenienie SrCl do SrO sprzyja uzyskaniu czystej barwy płomienia.

Obecność nadmiaru chloru w płomieniu przesuwa równowagę reakcji w lewo:

$$2\ SrCl + O_2 \rightleftarrows 2\ SrO + Cl_2$$

i tym samym wzmacnia barwę czerwoną płomienia.

Do mas ogni czerwonych można wprowadzać związki chloroorganiczne (polichlorek winylu, sześciochlorobenzen i inne). W tym przypadku chlorany można całkowicie zastąpić innymi utleniaczami i znacznie w ten sposób zmniejszyć wrażliwość mas na bodźce mechaniczne.

Związki chloroorganiczne powinny zawierać maksymalną ilość chloru (co najmniej 50%), powinny również być nielotne i niehigroskopijne.

Związki wapnia nadają płomieniowi oranżowoczerwoną, niecharakterystyczną barwę (patrz widmo $CaCl_2$, rys. 40) i nie mogą być wykorzystywane w masach ogni czerwonych.

§ 6. MASY OGNI ZIELONYCH

Zielony płomień praktycznie uzyskuje się przez wprowadzenie do składu mas związków baru.

Promieniowanie baru nie może być tutaj wykorzystane, gdyż bar (patrz rys. 39) daje szereg linii w różnych częściach widma (668, 611, 597, 554, 455, 429 mμ i inne); z linii tych najbardziej intensywne i stałe są żółtozielona 554 mμ i niebieska 455 mμ.

Tlenek barowy, związek trudno lotny i o wysokiej temperaturze wrzenia, daje szerokie rozmyte pasma w żółtej i zielonej części widma oraz słabą grupę pasm w niebieskiej części widma. Przy wprowadzeniu BaO do płomienia uzyskuje się kolor żółtozielony. Identyczne widmo daje $Ba(NO_3)_2$.

Chlorek barowy dysocjuje w płomieniu na monochlorek i wolny chlor:

$$2\ BaCl_2 \rightleftarrows 2\ BaCl + Cl_2.$$

Pierwszy raz BaCl otrzymano w 1924 r. przy ogrzewaniu mieszaniny $BaCl_2$ i Ba w temperaturze 1050°C w atmosferze argonu. Promieniowanie BaCl składa się z licznych pasm w zielonej części widma (rys. 41).

Chlorek barowy $BaCl_2$ topi się w temperaturze 960°C, wrze (wyliczono przez ekstrapolację) w temperaturze 1835°C. W płomieniu utleniającym może przebiegać reakcja rozkładu chlorku barowego połączona z tworzeniem tlenku barowego:

$$2\ BaCl_2 \rightleftarrows 2\ BaCl + Cl_2,$$

$$2\ BaCl + O_2 \rightleftarrows 2\ BaO + Cl_2.$$

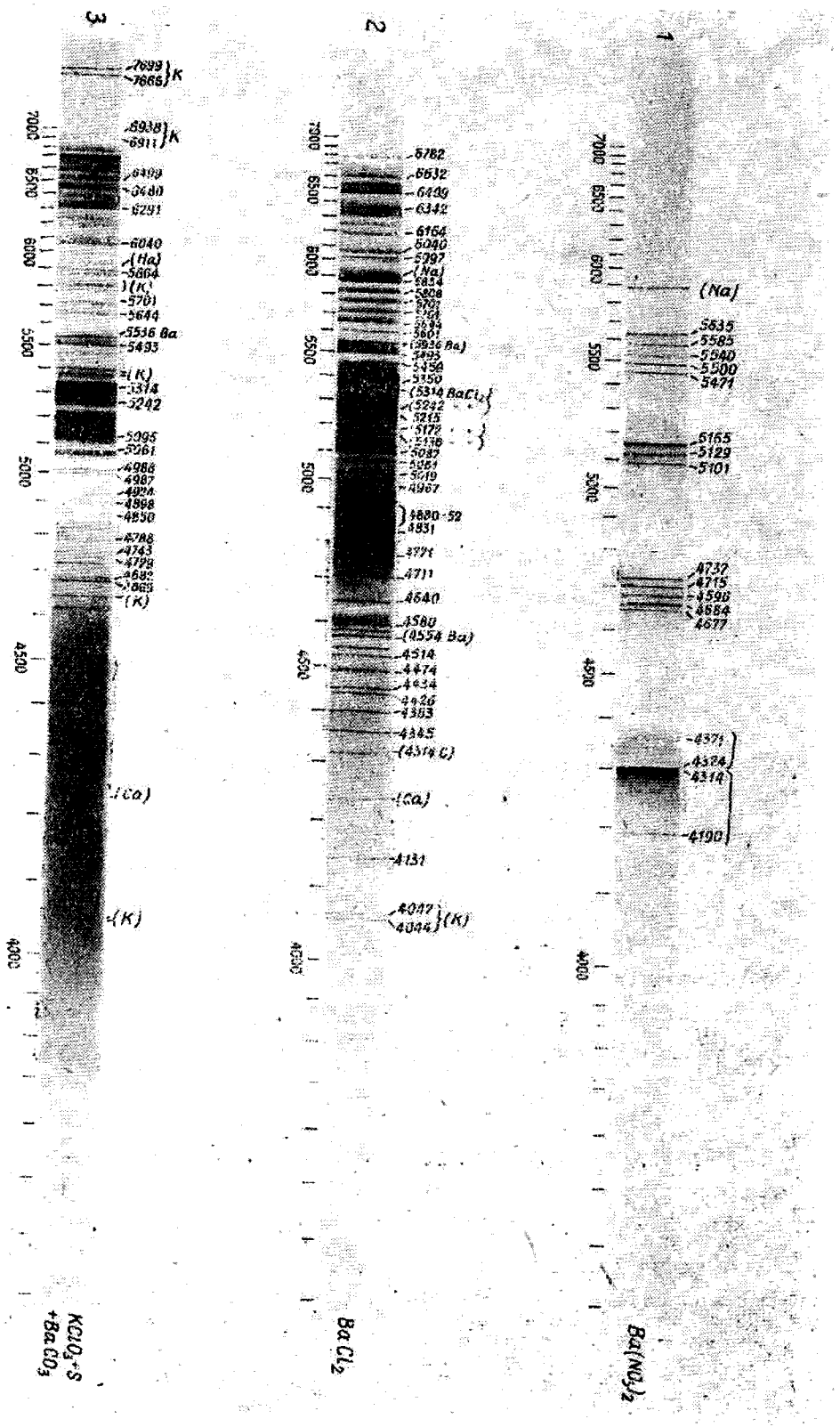
Reakcja ta prowadzi do znacznego osłabienia zielonego światła płomienia.

Chloran barowy daje w płomieniu widmo identyczne z widmem chlorku barowego.

Fluorek barowy podczas ogrzewania dysocjuje odszczepiając fluor:

$$2\ BaF_2 \rightleftarrows 2\ BaF + F_2.$$

Monofluorek baru daje szereg pasm w zielonej (od 494 do 505 mμ) i czerwonej części widma; ostatnia cecha wyklucza możliwość jego stosowania w masach ogni zielonych.



Rys. 41. Widma związków baru

W praktyce uzyskanie dobrego zielonego płomienia jest możliwe jedynie na podstawie promieniowania monochlorku baru, a zatem w masach ogni zielonych powinny bezwzględnie znajdować się związki chloru.

Zwykle stanowią je chlorany barowy lub potasowy, chlorki metali lub związki chloroorganiczne.

Przeszkodę w szerokim stosowaniu nadchloranu barowego stanowi jego znaczna higroskopijność. W tablicy 63 przytoczono przykłady mas zawierających chloran barowy.

Tablica 63

Masy ognia zielonego z chloranem barowym

Składniki	Zawartość składników w %		
	1	2	3
Chloran barowy	85	89	63
Azotan barowy	—	—	25
Szelak	15	—	—
Iditol	—	11	12

Energia świetlna właściwa masy nr 1 wynosi 180 cd·sek/g. Reakcję palenia masy 2 można wyrazić równaniem:

$$5\ Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O + C_{12}H_{12}O_2 = 5\ BaCl_2 + 13\ CO_2 + 11\ H_2O^*.$$

Czystość barwy płomienia mas nr 1 i 2 wynosi 70—80%. Masy te zawierają dużą ilość chloranu barowego, odznaczają się znaczną wrażliwością i posiadają wybitne własności wybuchowe. Zamiana części chloranu barowego przez azotan barowy (masa nr 3) zmniejsza nieco wrażliwość i własności wybuchowe mas, ale równocześnie pogarsza czystość barwy płomienia. Przez dodatek niewielkiej ilości parafiny i wazeliny można osiągnąć zmniejszenie wrażliwości na tarcie mas nr 1, 2 i 3, jednak masy te są w dalszym ciągu bardzo niebezpieczne w użyciu i w wyrobie.

Przy strzelaniu z rakietnicy gwiazdkami ognia zielonego zdarzały się niekiedy detonacje tych gwiazdek w lufie.

Masy ogni zielonych oparte na chloranie potasowym zawierają poza tym azotan lub węglan barowy; za przykład może służyć masa składająca się z 27% chloranu barowego, 53% azotanu barowego, 20% szelaku.

* W celu łatwiejszego dobrania składników dla iditolu podano wzór nieco uproszczony.

Wrażliwość tych mas jest niewielka, ale ich barwa płomienia (tablica 64 masa nr 2) nie jest czysto zielona, lecz żółtozielona.

Tablica 64

Wrażliwość i własności wybuchowe mas ogni zielonych

Nr	Skład masy %	Temperatura zapłonu °C	Wrażliwość na uderzenie (ciężar 10 kG, h=24 cm, 6 oznaczeń)	Wrażliwość na tarcie oznaczona w moździerzu porcelanowym	Kruszność wg Kasta (zgniot kreszera 7 × 10,5 mm) mm	Wydęcie bloku Trauzla cm³
1.	Chloran barowy — 81, żywica akaroidowa — 19	260	6 wybuchów	trzaski i wybuchy	2,9	155
2.	Chloran potasowy — 12, azotan barowy — 73, żywica akaroidowa — 15	315	2 wybuchy	niewrażliwa	niepełny wybuch	72

Jeśli w masach z chloranem potasowym żywicę zamienić na siarkę, to wyraźnie poprawia się barwa płomienia, ale masy stają się znacznie wrażliwsze, a przy nieczystej siarce — skłonne do samozapalenia.

Wprowadzanie chlorków nieorganicznych do mas ogni zielonych należy uznać jako niecelowe.

Wprowadzenie chlorku barowego do mas zmniejsza znacznie prędkość palenia mas oraz zmniejsza światłość płomienia. Masy zawierające chlorek barowy są higroskopijne (wilgotność względna pary wodnej nad nasyconym roztworem $BaCl_2 \cdot H_2O$ w 20°C wynosi 90%). Wprowadzenie magnezu do takich mas przyśpiesza proces palenia i zwiększa ich światłość; jednakże masy o składzie na przykład 45% azotanu barowego, 30% chloru barowego, 15% magnezu, 10% szelaku mają już znacznie zmniejszoną stałość chemiczną.

Natomiast masy ognia zielonego zawierające substancje chloroorganiczne posiadają w płomieniu duże stężenie chloru sprzyjające poprawie barwy płomienia.

Przykładem takich mas nie zawierających chloranów, a zatem bezpiecznych w wyrobie i użyciu są na przykład następujące masy:

1.	Azotan barowy	40%	2.	Azotan barowy	59%
	Magnez	28%		Magnez	19%
	Sześciochloroetan (lub sześciochlorobenzen)	30%		Polichlorek winylu	22%
	Olej lniany	2%			

Światłość masy nr 2, palącej się w postaci gwiazdki o średnicy 22 mm, wynosi około 3500 kandeli.

Sole miedzi barwią płomień palnika gazowego na kolor intensywnie zielony. Jednak jak dotąd nie udało się uzyskać dobrego jakościowo składu masy opartej na solach miedzi. Ponadto wskutek deficytowości miedzi oraz wskutek higroskopijności soli miedzi masy takie nie byłyby przydatne dla pirotechniki wojskowej.

Masy zawierające związki boru mają płomień o zabarwieniu zielonkawym o niedostatecznej czystości barwy.

§ 7. MASY OGNI NIEBIESKICH I BIAŁYCH

Dotąd nie udało się uzyskać dobrych mas ogni niebieskich, które by dawały zarówno dostatecznie jaskrawy, jak i wyraźny niebieski płomień.

Niebieski płomień uzyskuje się niemal wyłącznie przy promieniowaniu chlorku miedziawego CuCl.

Obecne w płomieniu inne związki miedzi nadają mu barwę zieloną lub niebieską. Barwa płomienia zależy w tym przypadku od użytego związku miedzi, temperatury płomienia i od własności redukujących płomienia. Niebieskie promieniowanie chlorku miedziawego można uzyskać tylko w redukującej strefie płomienia i w temperaturach nie przewyższających 1000—1200°C.

Jako składnik mas ogni niebieskich powinny wchodzić związki chloru. Jedna z najbardziej typowych mas ogni niebieskich ma skład:

Chloran potasowy	61%
Lazur górski $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	19%
Siarka	20%

Jeżeli do masy nie dodać siarki, to w płomieniu nie tworzy się chlorek miedziawy. Siarka w tym przypadku reaguje z chloranem potasowym z wydzieleniem wolnego chloru

$$2\ KClO_3 + 2\ S = K_2SO_4 + SO_2 + Cl_2\ .$$

Reakcja palenia masy da się wyrazić w przybliżeniu następującym równaniem:

$$7{,}5\ KClO_3 + 2\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 9{,}5\ S = 3\ CuCl_2 + 1{,}5\ KCl + 3\ K_2SO_4 + 2\ CO_2 + H_2O + 6{,}5\ SO_2.$$

Omawiana masa jest wrażliwa na bodźce mechaniczne i mało stała chemicznie.

Do mas ogni niebieskich oprócz lazuru górskiego stosuje się i inne sole miedzi, na przykład: malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, siarczek miedziawy Cu_2S, rodanek miedziawy CuCNS, a także i miedź metaliczną.

W masach ogni niebieskich można stosować związki chloroorganiczne. W tym przypadku obecność siarki nie jest konieczna.

Czystość barwy płomieni najlepszych mas ogni niebieskich zwykle nie przewyższa 25—30%.

W czasie drugiej wojny światowej Niemcy stosowali masę ognia białego o następującym składzie:

Azotan barowy	56%
Azotan potasowy	11%
Fluorek barowy	6%
Aluminium	19%
Siarka	8%

Azotan barowy nadaje płomieniowi odcień zielonkawy, azotan potasowy — różowawy; przy jednoczesnej obecności obu soli otrzymuje się płomień barwy białej.

§ 8. SUBSTANCJE ORGANICZNE UŻYWANE W MASACH OGNI SYGNALIZACYJNYCH

Lepiszcza stosowane w masach ogni sygnalizacyjnych nie powinny pogarszać barwy płomienia. Idealnym lepiszczem byłaby taka substancja, która by podczas palenia dawała płomień niemal bezbarwny podobny do tego, który daje siarka, wodór lub tlenek węgla, palące się na powietrzu.

Według danych Tidemana i Ściborskiego* płomień substancji organicznych spalanych na powietrzu jest całkowicie bezbarwny, gdy owe substancje zawierają ponad 50% tlenu. Natomiast substancje zawierające mało tlenu nadają żółtą barwę płomieniowi. Przyczyną tego jest obecność w płomieniu niespalonych cząstek węgla.

* B. Tideman i S. Ściborskij: *Chimja gorienja*, Leningrad 1935.

Większość mas ogni sygnalizacyjnych ma ujemny bilans tlenowy; stwarza to warunki mało sprzyjające całkowitemu spaleniu lepiszcza.

A więc lepiszcza stosowane do wyrobu mas ogni sygnalizacyjnych powinny zawierać możliwie maksymalną ilość tlenu; szczególnie jest to ważne w przypadku mas ogni zielonych.

W tablicy 11, rozdział IV podano skład elementarny substancji organicznych, najczęściej stosowanych w masach ogni sygnalizacyjnych.

Spośród lepiszcz podanych w tej tablicy najodpowiedniejszym pod względem zawartości tlenu jest szelak, najgorszym kalafonia i żywiczany.

Skrobia i cukier nie są lepiszczami; zawierają jednak wiele tlenu i mogą częściowo i to z korzyścią zastąpić lepiszcza.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_4$ był w swoim czasie bardzo polecany jako substancja palna do mas ogni sygnalizacyjnych. Stanowi on produkt polimeryzacji aldehydu octowego w niskich temperaturach.

Literatura patentowa (*Chem. Abs.* **30**, 7316, 1936) podaje, że jest korzystne wprowadzenie pewnej ilości urotropiny do mas ogni sygnalizacyjnych. Urotropina $C_6H_{12}N_4$ zawiera 51,4% węgla (C), 8,6 % wodoru (H) i 40,0% azotu (N); ciepło tworzenia urotropiny jest ujemne (tablica 14); na powietrzu pali się niemal bezbarwnie, nieco niebieskawym płomieniem. Nie ma własności cementujących.

Polichlorek winylu $(CH_2 = CHCl)_n$ był jako substancja chloroorganiczna najczęściej stosowanym składnikiem mas ogni zielonych i czerwonych w czasie drugiej wojny światowej. Polichlorek winylu jest to biały proszek lub ziarna o temperaturze mięknięcia około 80°C, o ciężarze właściwym 1,4 G/cm^3, zawiera on 56% chloru. Rozpuszcza się w dwuchloroetanie i innych alifatycznych chlorowanych węglowodorach, plastyfikuje się trójkrezylofosforanem lub ftalanem butylu.

Ogrzewany do temperatury około 160°C rozkłada się z wydzieleniem chlorowodoru*.

§ 9. METODY BADANIA MAS OGNI SYGNALIZACYJNYCH

Ocena mas ogni sygnalizacyjnych obejmuje oznaczenie światłości i barwności płomieni.

---

* Własności polichlorku winylu i chlorowanego polichlorku winylu podano w książce: A. Łazarjewa i M. Sorokina: *Sintieticzeskije smoły dla lakow*, Goschimizdat. 1953.

Światłość mas ogni sygnalizacyjnych oznacza się luksomierzem fotoelektrycznym podobnie jak światłość mas oświetlających.

Oznaczenie barwności płomieni sprowadza się do określenia tonu i czystości barwy.

Jeżeli mówimy, że ton barwy płomienia $\lambda = 520$ mμ, a czystość barwy płomienia $p = 40\%$, to należy to rozumieć w ten sposób, że oko ludzkie tak samo odczuje barwę tego płomienia, jak barwę strumienia świetlnego, powstałego ze zmieszania 40% monochromatycznego światła o długości fali $\lambda = 520$ mμ z 60% światła białego.

Pierwszych prób oznaczenia barwności płomieni mas pirotechnicznych dokonał w 1846 r. rosyjski uczony K. Konstantinow*, który pisał: „w celu dokładnego oznaczenia natężenia barwy w płomieniu byłoby najlepiej posłużyć się pryzmatami, ale ja użyłem innego sposobu: jeżeli przepuszczać promienie świetlne przez cienkie papiery barwione różnymi przezroczystymi barwnikami, to te papiery, których barwa jest jednakowa z barwą płomieni, wychodzą niezwykle jaskrawo, a te, których barwa jest dopełnieniem barwy płomieni, bieleją mniej lub więcej". Ta zasada oznaczenia barwności płomieni, zaproponowana przez K. Konstantinowa, a oparta na zastosowaniu kilku filtrów świetlnych, jest dotąd w użyciu.

W chwili obecnej barwy, jak również barwy płomieni, mierzy się według międzynarodowego systemu *XYZ*. Według tego systemu jakość barwy wyznacza się za pomocą trzech współczynników barwy x, y, z, to jest za pomocą proporcji, według której należy zmieszać trzy podstawowe barwy x (czerwoną), y (zieloną), z (niebieską), aby otrzymać barwę określonego koloru. Zatem posługując się specjalnym wykresem (rys. 42) przechodzi się od współczynników xyz do tonu barwy, za pomocą którego określa się długość fali świetlnej takiego promieniowania monochromatycznego, które należy dodać do światła białego, aby uzyskać interesującą nas barwę.

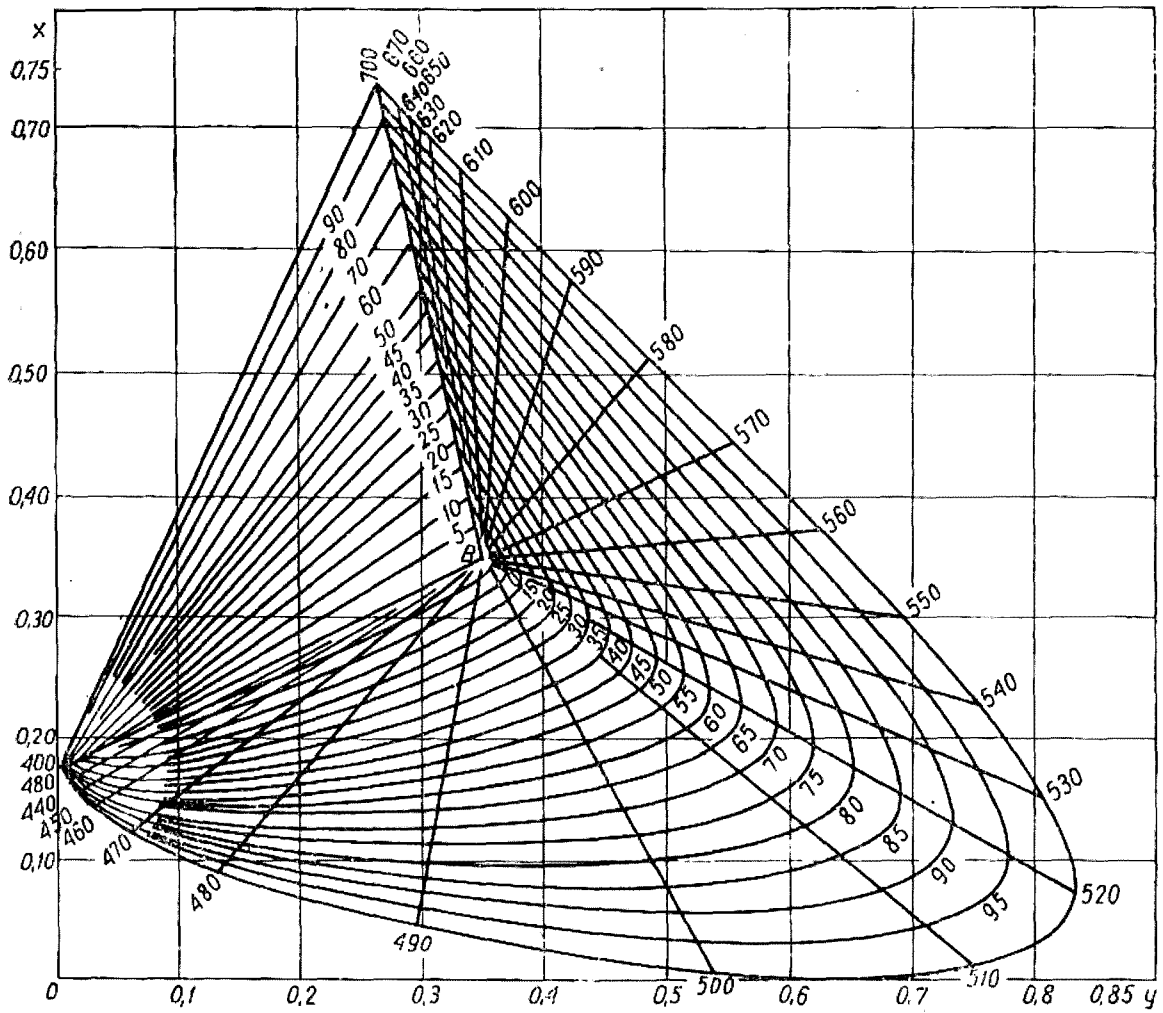
Również według wykresu xyz oznacza się drugą wielkość — czystość barwy.

Jeszcze w latach trzydziestych współczynniki x, y, z barwnych płomieni wyznaczano za pomocą trójbarwnego kolorymetru GOI systemu L. Diemkinowej. Oznaczenie polegało na wizualnym zrównaniu dwóch pól widzenia jednakowych w tonie barwy i jaskrawości. Posługiwanie się tym aparatem było bardzo uciążliwe

---

* *Artilleryjskij żurnal*, 1846, nr 4, str. 106.

z uwagi na krótki czas palenia się gwiazdek sygnalizacyjnych. Kilka danych uzyskanych za pomocą aparatu Diemkinowej podano w tablicy 65.



Rys. 42. Wykres dla przejścia od współczynników barwy x, y, z do tonu i czystości barwy

W ostatnich latach opracowano obiektywne, rejestrujące kolorymetry fotoelektryczne, trójbarwne, dające znaczną dokładność oznaczeń.

Do nich należy uniwersalny kolorymetr fotoelektryczny WEI konstrukcji D. Szklowera i R. Joffe.

Zasadniczą część tego kolorymetru stanowi obsada, mieszcząca trzy selenowe fotoogniwa nakryte barwnymi filtrami. Filtry zostały tak dobrane, że każdy z trzech odbiorników rysuje odpowiednią krzywą: czerwony — krzywą składową x, zielony — y i niebieski — z. Przód obsady kolorymetru nakryty jest szklem pochłaniającym promieniowanie ultrafioletowe; posiada on ponad-

Tablica 65

Barwność płomieni oznaczona za pomocą kolorymetru Diemkinowej

Kolor płomienia	Składniki masy	Współczynniki			Ton barwy mμ	Czystość barwy %
		x	y	z		
Czerwony	Chloran potasowy Szczawian strontu Iditol	0,65	0,31	0,04	622	87
Żółty	Chloran potasowy Azotan barowy Szczawian sodowy Iditol	0,53	0,39	0,08	593	80
Zielony	Chloran barowy Iditol	0,33	0,53	0,14	556	75

to tubus, zabezpieczający fotoogniwa przed działaniem obcych promieni wpadających z boku. Obsadę kolorymetru i lampy standartowe umieszcza się na skali optycznej.

Prądy fotoelektryczne, wzbudzone w fotoogniwach, mierzy się albo za pomocą czułych galwanometrów (wrażliwość $5 \cdot 10^{-9}$ A/mm) lub oscylografów. Pomiar barwy sprowadza się tutaj do odczytania wskazań galwanometrów i obliczenia wielkości współczynników x, y, z według równań uzyskanych przy cechowaniu. Odpowiednie nomogramy upraszczają obliczenie.

Cechowanie kolorymetru przeprowadza się za pomocą standartowych lamp elektrycznych ze świadectwami WNIIM*. Opisany kolorymetr przewyższa dokładnością pomiarów najlepsze z kolorymetrów wizualnych.

Aparat ów może również służyć do pomiaru światłości pirotechnicznych źródeł światła.

Bibliografia

1. I. W. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii*, Oborongiz, 1940.
2. M. M. Gurewicz: *Cwiet i jewo izmierienije*, Izd. AN SSSR, Moskwa, 1950.
3. D. A. Szklower, R. S. Joffe: *Uniwersalnyj fotoelektriczeskij kolorymetr WEI*, Izwiestia AN SSSR. Otd. tiechn. nauk nr 5, 1951, str. 667—681.
4. *Optika w wojennom diele* — Sbornik statiej pod red. S. I. Wawiłowa, t. I, Izd. AN SSSR, 1945.

* Wszechzwiązkowy Instytut Naukowo-Badawczy Metrologii (przyp. red.).

5. I. Ch. Ozoling: *Opticzeskaja żeleznodorożnaja signalizacija*, Transżeldorizdat, Moskwa 1938.
6. W. M. Sołodownikow: *Pirotiechnika*, Oborongiz, Moskwa 1939.
7. A. N. Tierienin: *Wwiedienije w spektroskopiju*, „Kubucz", Leningrad 1933.
8. Y. Eder i K. Valenta: *Atlas typischer Spektren*, Wien 1924.
9. R. Barrow i E. Caldin: *Spiektroskopiczeskije nabljudienija nad pirotiechniczeskimi plamieniami*. *Proc. phys. Soc.*, **62**, part. I, nr 349, B., 32—39, 1949.
10. W. Middleton: *Fotomietria i kolorimietria żeleznodorożnych petard*, *Canad. Journ. Res.* **26** F., nr 8, 331—39, 1948.

Rozdział XVII

MASY ZAPALAJĄCE

Masy zapalające stosuje się do niszczenia najrozmaitszych materiałów palnych. Oprócz tego masy zapalające (na przykład termity) mogą służyć do uszkadzania sprzętu metalowego. Niektóre masy zapalające używa się też do niszczenia żywej siły przeciwnika (miotacze ognia).

§ 1. MATERIAŁY SŁUŻĄCE DO PODPALENIA

Za pomocą mas zapalających można wywołać pożar wielu materiałów. Jednak najczęściej należy liczyć się z pożarem takich materiałów jak: drzew rosnących lub drewna budowlanego, opałowego, drewnianych budynków itp.; traw i zbóż bądź suchych (furaż, składy zbożowe), bądź rosnących w polu; ciekłych produktów naftowych lekkich (benzyna, ligroina, nafta i inne) lub ciężkich (ropa, mazut, oleje i inne).

Niektóre spośród wymienionych materiałów zapalają się z trudem, inne — łatwo.

W zależności od tego, czy dany materiał jest łatwopalny czy trudno palny, do zapalania należy stosować różne masy i środki zapalające. Aby najekonomiczniej użyć właściwe środki zapalające, należy znać własności materiałów przewidzianych do podpalenia. W związku z tym niżej podano niektóre własności drewna i innych materiałów palnych.

D r e w n o. Zawartość wilgoci w drewnie może wahać się w bardzo szerokich granicach. Drzewo rosnące jest materiałem bardzo trudnym do zapalenia, gdyż zawiera około 100% wilgoci (w stosunku do suchej masy drewna); drewno wysuszone na powietrzu ma 15—35% wilgoci.

Temperatura zapłonu drewna wynosi od 300 do 400°C. Palenie drewna polega na wydzielaniu się zeń przez nagrzewanie lotnych części i następnie na ich spalaniu.

B. Tideman i D. Sciborski* w następujący sposób charakteryzują procesy zachodzące przy ogrzewaniu drewna.

W temperaturze 110°C drewno wysycha i zaczynają wydzielać się substancje lotne.

W temperaturze od 110 do 150°C drewno żółknie, substancje lotne wydzielają się intensywnie.

W temperaturze od 150 do 230°C następuje zbrunatnienie i początek zwęglania drewna.

W temperaturze od 230 do 300°C zachodzi całkowite zwęglenie drewna.

W temperaturze ponad 300°C drewno zaczyna się palić.

Zadaniem mas zapalających jest podgrzanie możliwie dużej części obiektu drewnianego do temperatury 300—400°C.

Jest to trudne z uwagi na złe przewodnictwo cieplne drewna.

Dalsze rozprzestrzenianie się ognia po podpaleniu drewna odbywa się już kosztem ciepła procesu palenia. Wartość cieplna 1 kg suchego drewna wynosi 4000 kcal, przy czym uzyskuje się temperaturę 800—1000°C. Palenie drewna przebiega intensywnie przy dużym dostępie powietrza do palących się powierzchni.

Świeże drewno jest trudno zapalne, gdyż wiele ciepła zużywa się na odparowanie zeń wilgoci.

T r a w a i z b o ż a zapalają się znacznie łatwiej niż drewno. Szczególnie łatwo zapala się suche siano.

C i e k ł e p r o d u k t y n a f t o w e. Łatwość zapalania tych materiałów określa się temperaturą zapłonu. Benzyna, ligroina i inne ciecze o niskiej temperaturze zapłonu zapalają się natychmiast przy zbliżeniu do nich płomienia. Takie zaś ciecze, jak ropa naftowa i jej pochodne, których temperatura zapłonu (patrz tablica 3 w rozdziale III) jest znacznie wyższa od temperatury pokojowej, wymagają do zapalenia uprzedniego podgrzania. Dodać należy, że palą się nie same ciecze, lecz ich pary, wobec czego zapalenie może nastąpić tylko wtedy, gdy nad powierzchnią palącej się cieczy wytworzone zostanie minimalne stężenie jej pary, przy którym może nastąpić zapłon mieszaniny pary z powietrzem (tablica 66).

Na przykład w temperaturze 0°C stężenie par alkoholu etylowego wynosi 34 mg/l, a dla znacznie lotniejszego eteru etylowego — 780 mg/l.

Stężenie par alkoholu etylowego w temperaturze 0°C jest niższe od stężenia podanego w tablicy 66, przy którym zachodzi zapłon par, i dlatego w temperaturze 0°C alkohol nie zapala się (temperatura jego zapłonu wynosi +12°C); natomiast stężenie par

---

* B. T i d e m a n i D. Ś c i b o r s k i j: *Chimia gorienja*, 1935.

Tablica 66

Minimalne stężenie substancji w mg na 1 litr powietrza, wystarczające do wywołania zapłonu

Substancja	Stężenie par mg/l
Alkohol etylowy	73
Aceton	65
Benzen	49
Eter etylowy	39
Benzyna	33

eteru w temperaturze 0°C znacznie przewyższa wartość podaną w tablicy 66 i dlatego eter niezawodnie zapala się nie tylko w temperaturze 0°C, ale nawet w temperaturze znacznie niższej (temperatura zapłonu —20°C).

§ 2. PODZIAŁ ŚRODKÓW ZAPALAJĄCYCH I WYMAGANIA IM STAWIANE

Wszystkie masy zapalające można podzielić na dwie zasadnicze grupy — masy z utleniaczami i bez utleniaczy.

I. Masy z utleniaczami

1. Termity i masy zapalające na podstawie termitów, w których podstawowym utleniaczem są tlenki metali.
2. Masy z utleniaczami w postaci soli.

II. Masy bez utleniaczy

1. Produkty naftowe.
2. Stop elektron.
3. Fosfor i jego związki.
4. Inne substancje zapalające i mieszaniny.

Niekiedy z grupy II wydziela się masy stosowane w miotaczach ognia i substancje samozapalające się w zetknięciu z powietrzem lub wodą (sód metaliczny).

Wszystkie masy zapalające powinny odpowiadać następującym wymaganiom:

1. Powinny mieć możliwie wysoką temperaturę palenia — nie niższą niż 800—1000°C.

2. Powinny palić się z określoną prędkością, odpowiednią do podpalania danych materiałów.

Dodać należy, że prędkość palenia mas zapalających zmienia się w szerokich granicach w zależności od rodzaju i konstrukcji środka zapalającego. I tak, palenie mas karabinowych pocisków zapalających przebiega niemal momentalnie, natomiast sprasowane masy termitowe palą się z prędkością kilku mm/sek; ciekłe produkty naftowe palą się jeszcze wolniej.

3. Masy zapalające powinny łatwo zapalać się od zwykłych mas podpałowych, gdyż stosowanie mas pośrednich bywa niejednokrotnie niepożądane.

§ 3. TERMITY

W latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia znakomity rosyjski uczony N. Bekietow przeprowadził reakcję między tlenkiem baru i glinem. W dalszych badaniach otrzymał on metale alkaliczne działając glinem na związki tych metali. W ten sposób położył on podwaliny nowej gałęzi metalurgii — aluminotermii.

N. Bekietow nazwał termitami — mieszaniny tlenków metali zdolnych do reakcji z innymi metalami i określił reakcje przebiegające w tych mieszaninach:

$$MO + M_1 = M_1O + M + Q \text{ kcal},$$

gdzie MO — tlenek metalu i M_1 — metal użyty do redukcji (glin). Reakcje te zostały nazwane przez N. Bekietowa reakcjami aluminotermicznymi, mieszanina zaś tlenku z metalem zdolna do reakcji otrzymała nazwę termitu.

Jako przykład takiej reakcji może służyć dobrze znana reakcja termitu żelazowo-glinowego:

$$Fe_2O_3 + 2\ Al = 2\ Fe + Al_2O_3 + 198 \text{ kcal}.$$

Aluminotermia znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle do otrzymywania w dużej skali takich metali, jak chrom, mangan, i innych, pozbawionych domieszek węgla. Termit żelazowo-glinowy stosuje się powszechnie do spawania stali (spawanie szyn).

Proces palenia termitów różni się wieloma cechami od procesu palenia innych mas pirotechnicznych, mianowicie:

1. Brakiem gazowych produktów reakcji, brakiem płomienia.

2. Wysoką temperaturą reakcji — dla większości stosowanych termitów waha się ona w granicach od 2000 do 2800°C.

3. Tworzeniem się przy paleniu stopionych rozżarzonych żużli.

Ponadto należy podkreślić trudności związane z zapaleniem termitów (temperatura zapłonu wszystkich termitów aluminiowych przewyższa zawsze 800°C, a szczególnie termitu żelazowo-glinowego wynosi 1300°C). Ciężar właściwy termitów jest znaczny, gdyż stosowane do ich wyrobów tlenki mają również znaczny ciężar właściwy (dla Fe_2O_3 wynosi 5,1 G/cm^3).

Termity stosowane jako środki zapalające powinny mieć następujące specjalne własności:

1. Powinny przy paleniu dawać maksimum ciepła.
2. Powinny mieć wysoką temperaturę spalania.
3. Żużle, tworzące się przy paleniu, powinny być rzadkie, łatwo topliwe i trudno lotne.
4. Termity powinny łatwo dawać płomień.
5. Powinny być trudne do ugaszenia zwykłymi środkami przeciwpożarowymi.
6. Prędkość palenia termitów powinna wynosić kilka mm/sek.

Metale użyte do wyrobu termitów jako substancja palna powinny:

1. Przy paleniu dawać maksymalną ilość ciepła.
2. Tworzyć łatwo topliwe i trudno lotne tlenki.
3. Posiadać znaczny ciężar właściwy.

Według doświadczeń S. Żemczużnego ilość ciepła uzyskana przy paleniu termitów powinna być nie mniejsza niż 0,55 kcal na 1 g masy; w przeciwnym razie reakcja palenia przebiega z trudem i nie dobiega do końca. Uwzględniając jeszcze i to, że do rozłożenia tlenków zużywa się znaczną ilość ciepła, dochodzimy do oczywistego wniosku, że w termitach mogą być stosowane tylko wysokokaloryczne substancje palne.

W tablicy 67 podano własności niektórych pierwiastków, które mogą być użyte jako składniki termitów.

Glin jest najodpowiedniejszą substancją palną dla termitów i to zarówno z uwagi na kaloryczność, jak i na wysoki ciężar właściwy oraz stosunkowo niską temperaturę topnienia tlenku (2050°C).

Na przeszkodzie w stosowaniu magnezu, oprócz względów ekonomicznych, stoją: mały ciężar właściwy i wysoka temperatura topnienia tlenku (2800°C); doświadczalnie stwierdzono, że termit żelazowo-magnezowy zupełnie nie daje ciekłych żużli.

Stosowanie Ca, Ti, Si i B jako indywiduów byłoby niecelowe; jednak stopy tych metali mogą w termitach dać interesujące wyniki.

Goldschmidt* wskazuje, że termit, do którego jako substancji

---

* K. Goldschmidt: *Aluminothermie*, Leipzig 1925.

Tablica 67

Substancje palne termitów

Substancja palna	Ciężar właściwy	Tlenek	Ciepło tworzenia się tlenku przy użyciu 1 mola tlenu	Skład termitu		Efekt cieplny palenia 1 g termitu kcal
				Fe_2O_3 %	substancji palnej %	
Al	2,7	Al_2O_3	131	75	25	0,93
Mg	1,7	MgO	146	69	31	1,05
Ca	1,5	CaO	152	57	43	0,93
Ti	4,5	TiO_2	109	69	31	0,57
Si	2,3	SiO_2	104	79	21	0,58
B	2,3	B_2O_3	101	88	12	0,59

palnej użyto CaSi (2:1), dawał bardzo łatwo topliwe żużle. Stop CaSi jest dostatecznie odporny na korozję (w powietrzu), a ciepło spalania termitów z tym stopem wynosi 0,7 kcal/g; obecność krzemu w termicie zmniejsza prędkość palenia.

Temperatura topnienia żużli tego termitu jest niska wskutek tworzenia się krzemianu wapnia $CaSiO_3$ o temperaturze topnienia 1512°C.

Dalej Goldschmidt wskazuje na szczególnie łatwą topliwość żużli otrzymanych przy paleniu mieszaniny dwóch termitów: żelazowo-glinowego i żelazowo-wapniowego, wziętych w stosunku 60:40. Ciepło spalania tej mieszaniny wynosi 0,9 kcal/g. Związek $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ topi się w temperaturze około 1400°C.

Glinokrzemiany tworzące się przy paleniu termitów żelazowo-glinowych zawierających krzem mają wyższą temperaturę topnienia. I tak silimanit $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ topi się w temperaturze 1816°C.*

Tlenki stosowane do wyrobu termitów powinny spełniać następujące wymagania:

1. Powinny mieć minimalne ciepło tworzenia się.
2. Powinny zawierać dostateczną ilość tlenu (nie mniej niż 25—30%).
3. Posiadać możliwie duży ciężar właściwy.
4. Redukować się do metalu o niskiej temperaturze topnienia, wysokiej temperaturze wrzenia.

Własności niektórych tlenków podano w tablicy 68.

* B. Szwejcow: *Wwiedienije w chimiju kremnija*, Chimizdat 1936.

Tablica 68

Własności tlenków metali

Tlenek	Ciepło tworzenia się przy użyciu 1 mola tlenu	Zawartość tlenu w tlenku %	Ciężar właściwy	Skład termitu		Ciepło spalania 1 g termitu kcal
				tlenku %	glinu %	
B_2O_3	101	69	1,8	56	44	0,73
SiO_2	104	53	2,2	63	37	0,56
Cr_2O_3	90	32	5,2	74	26	0,60
MnO_2	62	37	5,0	71	29	1,12
Fe_2O_3	66	30	5,1	75	25	0,93
Fe_3O_4	66	28	5,2	76	24	0,85
CuO	38	20	6,4	81	19	0,94
Pb_3O_4	43	9	9,1	90	10	0,47

Dane o własnościach produktów redukcji tlenków podano w rozdziałach II i III. Chrom topi się w temperaturze 1800°C, wrze w temperaturze 2300°C. Miedź topi się w temperaturze 1083°C, wrze w temperaturze 2360°C.

Tlenki pierwiastków o małym ciężarze atomowym nie są odpowiednie jako składniki termitów, gdyż mają duże ciepło tworzenia się, a mały ciężar właściwy.

Na przeszkodzie w użyciu tlenków metali o dużym ciężarze atomowym (na przykład Pb_3O_4) stoi mała zawartość w nich tlenu; termity oparte na takich tlenkach zawierają mało substancji palnej i wydzielają mało ciepła.

Najwłaściwsze jest stosowanie w termitach tlenków metali o średnim ciężarze atomowym (40—80, patrz tablica 68).

Tlenek miedzi w obecności odpowiednich reduktorów łatwo oddaje swój tlen; palenie termitu miedziowo-glinowego przebiega ze znaczną prędkością i przypomina wybuch.

Podczas palenia termitu manganowo-glinowego wydziela się wolny mangan. Temperatura wrzenia manganu wynosi 2000°C; w czasie palenia omawianego termitu zachodzi intensywne parowanie manganu

$$3\ MnO_2 + 4\ Al = 3\ Mn + 2\ Al_2O_3 + 411\ kcal.$$

Termit chromowo-glinowy pali się stosunkowo powoli i wydziela przy paleniu mniejszą ilość ciepła niż inne termity:

$$Cr_2O_3 + 2\ Al = 2\ Cr + Al_2O_3 + 123\ kcal.$$

Najodpowiedniejszą pod każdym względem masą zapalającą jest termit żelazowo-glinowy.

Dodatek SiO_2 (piasku) do termitu żelazowo-glinowego zmniejsza nieco temperaturę zastygania jego żużla, dzięki tworzeniu się stopu FeSi, ale równocześnie ulega obniżeniu efekt cieplny termitu. Temperatura topnienia stopu FeSi, zawierającego 22% Si, wynosi 1250°C.

Do wyrobu termitu żelazowo-glinowego używa się najczęściej nie tlenku Fe_2O_3, lecz Fe_3O_4, tzw. zendrę. W tym przypadku reakcja palenia termitów przedstawia się jak niżej:

$$3\ \underset{76\%}{Fe_3O_4} + 8\ \underset{24\%}{Al} = 4\ \underset{45\%}{Al_2O_3} + 9\ \underset{55\%}{Fe} + 774\ \text{kcal}.$$

Jedną z wad omawianego termitu jest mała ciekłość żużli i szybkie ich zastyganie.

Sproszkowany termit żelazowo-glinowy ma ciężar usypowy 1,8—2,0, a po sprasowaniu (z dodatkiem kilku procent lepiszcza) — 3—3,4.

Za pomocą silnych pras, pod ciśnieniem 3000—6000 kG/cm², termit prasuje się bez dodatku lepiszcza i uzyskuje dobrą wytrzymałość mechaniczną.

Do wyrobu termitu bierze się zendrę żelazną i gruby proszek aluminiowy (sito nr 8—10); obecność pyłu jest niedopuszczalna, gdyż powoduje to znaczny wzrost prędkości palenia.

Próbki termitu o zwykłym rozdrobnieniu, o ciężarze 1 kG spalają się w ciągu 15—20 sek; takie same próbki, ale zaprasowane pod ciśnieniem 200 kG/cm², palą się 35—50 sek.*

Według A. Gorłowa brykiety termitowe o ciężarze 1 kG, o kształcie cylindra, wysokości 15,5 cm, średnicy 5,5 cm, spalają się w ciągu 40 sek. Termit taki przepala blachę stalową o grubości 2 mm w ciągu kilku sekund.

Czysty termit żelazowo-glinowy jest niewybuchowy, niewrażliwy na przebicie pociskiem i w ogóle jest mało wrażliwy na bodźce mechaniczne i cieplne. Termitu żelazowo-glinowego nie udaje się zapalić ani zapałką, ani stopiną, ani też zwykłymi masami podpałowymi.

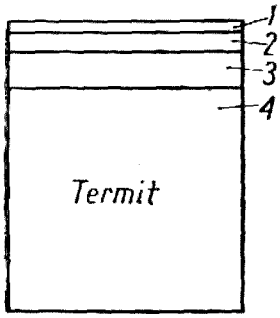
W celu zapalenia termitu żelazowo-glinowego proponowano szereg mas, na przykład:

MnO_2	68,0%	BaO_2	88%	SiO_2	55%
Proszek Al	7,5%	Mg	12%	Mg	45%
Pył Al	7,5%				
Proszek Mg	17,0%				

* W. Żilko: *Zażigatielnyje bomby*, Wojenizdat, 1940.

Wszystkie one zawierają proszek magnezowy lub drobny pył aluminiowy.

Ponadto do zapalania sproszkowanego termitu można stosować zwykłe masy oświetlające.



Rys. 43. Ładunek termitowy:
1 — mączka prochowa; 2 — masa/podpałowa; 3 — masa pośrednia; 4 — termit

Sprasowany termit zapala się trudniej niż termit w proszku. W celu zapalenia termitu sprasowanego stosuje się masy pośrednie, zawierające 40—60% termitu (rys. 43).

§ 4. MASY ZAPALAJĄCE NA PODSTAWIE TERMITÓW

Masami zapalającymi na podstawie termitów nazywamy te mieszaniny wieloskładnikowe, które obok termitu zawierają inne składniki. Zawartość termitu w takich masach waha się od 50 do 80 %.

Wprowadzenie do termitu różnych dodatkowych substancji ma na celu zwiększenie efektu cieplnego, nadanie płomienia, zwiększenie zapalności, przyśpieszenie lub zwolnienie procesu palenia, zwiększenie wytrzymałości prasowanych mas.

Przykładem masy zawierającej obok termitu dodatek soli jako utleniacza może być masa stosowana do lotniczych bomb zapalających, o składzie:

Azotan barowy	26%
Zendra	50%
Aluminium	24%

Reakcja palenia tej masy da się wyrazić równaniem:

$$Ba(NO_3)_2 + 9\ Al + 2{,}2\ Fe_3O_4 = 4{,}5\ Al_2O_3 + BaO + 0{,}3\ FeO + 6{,}3\ Fe + N_2.$$

Efekt cieplny palenia tej masy $q = 1{,}10$ kcal/g, $v_0 = 22{,}3$ cm^3/g, co odpowiada utworzeniu 2,5% gazowych i 97,5% stałych produktów palenia.

Podczas palenia tej masy może tworzyć się gęsta, ciekła sól $BaO + Al_2O_3$* o temperaturze topnienia 2000 ± 40°C.

---

* Temperatura krzepnięcia eutektycznej mieszaniny $BaO + Al_2O_3$ wynosi 1875°C.

Rosyjskie 76 mm pociski elaborowano masą termitową o składzie:

Azotan barowy	44%
Azotan potasowy	6%
Tlenek żelazowy	21%
Aluminium	13%
Magnez	12%
Lepiszcze	4%

Masa ta dawała znacznie więcej produktów gazowych; temperatura zapłonu znajduje się w granicach 600 — 700°C.

Dodatek azotanów do termitu podnosi efekt cieplny, daje pewien płomień i obniża temperaturę zapłonu, jednak czyni masę bardziej wrażliwą na bodźce mechaniczne.

Spośród innych soli odgrywających rolę utleniaczy mogą być stosowane siarczany barowy lub wapniowy.

Jako lepiszcza mas wytwarzanych na podstawie termitów mogą być użyte siarka, szkło wodne i żywice.

Podczas palenia termitów zawierających siarkę tworzy się płomień powstały z częściowego spalenia się siarki na SO_2; żużle uzyskuje się bardziej ciekłe i łatwo topliwe, gdyż obok tlenku glinu zawierają one związki siarki (tablica 69).

Tablica 69

Własności związków siarki

Związek	Ciężar cząsteczkowy	Ciepło tworzenia się kcal/mol	Temperatura topnienia °C	Uwagi
Al_2S_3	150	140	1100±10*	Rozkłada się wodą z wydzieleniem H_2S
MgS	56	84	—	Jak wyżej
CaS	72	111	—	Jak wyżej
FeS	88	23	1193	Nierozpuszczalny w wodzie
MnS	87	44	—	Trudno rozpuszczalny w wodzie
SiS_2	92	34	—	

* Mieszanina 73% Al_2S_3 i 27% Al_2O_3 topi się w temp. 997°C.

Jak podaje A. Gorłow, w celu równomiernego wymieszania termitu z roztopioną siarką i dla uniknięcia zlepków składniki należy ogrzać do temperatury 120—140°C, po czym powoli je ochłodzić. Wymagania te sprawiają, że czynność zagęszczania termitów staje się uciążliwa i wymaga wielkiej ostrożności.

Dodatek szkła wodnego w charakterze lepiszcza termitów (15-procentowy roztwór krzemianu sodowego lub potasowego) stwarza konieczność suszenia masy. Ponieważ szkło wodne daje reakcję wyraźnie alkaliczną, przeto w czasie suszenia może nastąpić bardzo energiczna korozja proszku aluminiowego i podniesienie temperatury nawet do 100°C.

Spośród lepiszcz organicznych stosuje się tutaj asfalty, kalafonię, pokost, bakelit i inne.

§ 5. MASY ZAPALAJĄCE Z SOLAMI ZASTOSOWANYMI JAKO UTLENIACZE

Masy zapalające o składzie:

1. Azotan potasowy	53%	2. Azotan potasowy	80%		
Siarka	42%	Asfalt	20%		
Węgiel drzewny	5%				

są mało efektywne i zdolne jedynie do zapalenia łatwopalnych materiałów.

Bardziej efektywne są masy zawierające większe ilości proszków magnezu lub aluminium, a mianowicie:

1. Azotan potasowy	65%	2. $KClO_4$	66%	3. $KClO_4$	50%
Aluminium	26%	Aluminium	34%	Magnez	50%
Węgiel drzewny	9%				

Zazwyczaj masami termitowymi wypełnia się bomby lotnicze i pociski średniego kalibru, natomiast masami zawierającymi sole odgrywające rolę utleniaczy elaboruje się pociski małych kalibrów lub pociski karabinowe przewidziane do zapalania paliw ciekłych.

Takie masy jak masa 3 nie dają przy paleniu ciekłych żużli, a ich działanie zapalające polega na bezpośrednim oddziaływaniu płomienia.

W stosunku do tego rodzaju mas wymaga się, aby: 1) dawały wytrysk płomienia o maksymalnej temperaturze i długości, przy czym 2) czas działania płomienia na ciekłe paliwo powinien być dostatecznie długi (aby na przykład trwał dziesiąte części sekundy).

Masy takie pobudza się bądź impulsem mechanicznym (uderzenie o pancerz), bądź impulsem wybuchowym wywołanym za pomocą zawartego w masie materiału wybuchowego. W tym ostatnim przypadku palenie może trwać dziesiąte, setne, a nawet zaledwie tysięczne części sekundy.

Jako specjalnego rodzaju masy zapalające można również trak-

tować mieszaniny materiałów wybuchowych z proszkiem aluminiowym lub magnezowym.

W czasie drugiej wojny światowej stwierdzono, że wprowadzenie proszków metali do materiałów wybuchowych znacznie polepsza ich działanie zapalające.

Jako przykład takiej masy można podać mieszaninę wybuchową, stosowaną przez Niemców do elaboracji 20 mm pocisków, zawierającą: 76% heksogenu, 20% glinu, 4% flegmatyzatora.

§ 6. CIEKŁE I UTWARDZONE PRODUKTY NAFTOWE W MASACH ZAPALAJĄCYCH

W czasie drugiej wojny światowej ciekłe produkty naftowe były szeroko stosowane w różnych środkach zapalających. Bomby zapalające napełniano ropą, mazutem, naftą, benzyną itp. Niejednokrotnie cieczami tymi nasycano watę, bawełnę lub szmaty bawełniane; osiągano w ten sposób przedłużenie czasu palenia oraz mniejsze rozpryskiwanie się substancji palnej.

Głównymi zaletami ciekłych substancji palnych są:

1. Duży efekt cieplny (1 g nafty daje przy paleniu 10 kcal, termit — 0,8 kcal).
2. Tworzenie się dużego płomienia mogącego wywołać pożar na dużej przestrzeni.
3. Mała prędkość palenia.
4. Stosunkowo niska cena i dostępność.

Wady natomiast stanowią:

1. Niska temperatura palenia (700—900°C, termitu — 2400°C).
2. Mały ciężar właściwy (0,7—0,8, termitu — 3—3,4).
3. Brak żużla, a więc brak stałych produktów reakcji.
4. Niejednokrotnie zbyt duża ruchliwość i ciekłość.
5. Łatwość parowania, co daje żywy proces palenia, jeśli substancja palna uległa wpływowi dużego impulsu cieplnego.

W dużym stopniu można uniknąć dwóch ostatnich wad, jeżeli stosuje się ciekłe produkty naftowe w postaci utwardzonej.

Utwardzone substancje palne są to ciecze palne (węglowodory), którym w odpowiedni sposób nadano postać galaretowatą.

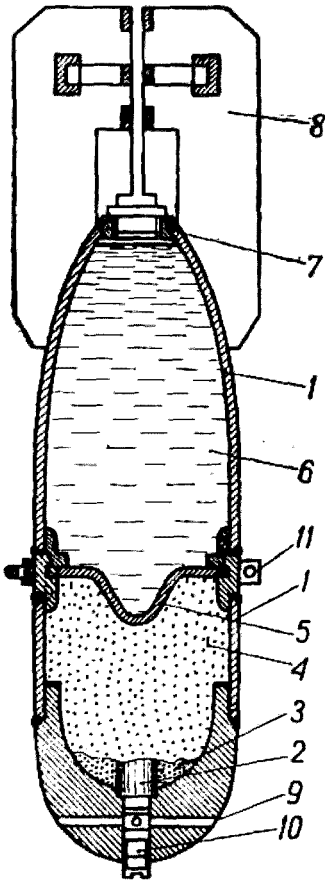
Substancje palne utwardzone, zarówno same, jak i w kombinacji z termitem, mogą być użyte do napełniania ciężkich bomb przeznaczonych do podpalania dużych budynków drewnianych.

Jednym ze sposobów otrzymywania substancji palnych utwardzonych jest rozpuszczanie w produktach naftowych na ciepło pewnej ilości kwasu stearynowego; na uzyskany roztwór działa

się z kolei alkoholowym roztworem wodorotlenku sodowego. Przy zmieszaniu obu roztworów zachodzi reakcja:

$$\underset{\text{kwas stearynowy}}{C_{17}H_{35}COOH} + NaOH = \underset{\text{mydło}}{C_{17}H_{35}COONa} + H_2O.$$

Gorącą ciecz nalewa się za pomocą węży do skorup bomb zapalających; ciecz po ostygnięciu zamienia się w galaretowatą masę. W ten sposób uzyskuje się „stałą ropę", „stałą naftę" itp.



Rys. 44. Bomba zapalająca termitowo-napalmowa ZAB-50: 1 — korpus; 2 — pobudzacz; 3 — masa pośrednia; 4 — zasadnicza masa zapalająca — termit; 5 — przepona; 6 — ciekła substancja palna; 7 — korek denny; 8 — stabilizator; 9 — otwory gazowe; 10 — oczko pod zapalnik

W praktyce substancje palne utwardzone można otrzymać posługując się stearyną techniczną zamiast czystym kwasem stearynowym. Stearyna techniczna stanowi mieszaninę kwasów stearynowego i palmitynowego.

Kwas palmitynowy $C_{16}H_{32}O_2$ ma temperaturę topnienia 62°C, temperaturę wrzenia 268°C.

Kwas stearynowy $C_{18}H_{36}O_2$ ma temperaturę topnienia 71°C, temperaturę wrzenia 359—383°C (przy ciśnieniu atmosferycznym); ciężar właściwy wynosi 0,94 G/cm^3.

Substancja palna utwardzona powinna odpowiadać specjalnym wymaganiom, mianowicie powinna odznaczać się:

1. Małą lotnością.
2. Łatwą zapalnością.
3. Maksymalnym efektem cieplnym.
4. Wysoką temperaturą płomienia.
5. Stałością w czasie przechowywania i w czasie transportu.
6. Nie powinna przejawiać zjawiska synerezy przy większych wahaniach temperatury (od —30 do +40°C).

Benzyna i nafta, utwardzone w zwykły sposób, powinny łatwo zapalać się od płomienia zapałki.

Kaloryczność utwardzonych materiałów palnych jest zbliżona do kaloryczności wyjściowych produktów naftowych, jest jednak nieco mniejsza, zwłaszcza wtedy, gdy zawartość składnika zagęszczającego przewyższa 10—15% ciężaru substancji palnej. Temperatura topnienia paliw utwardzonych wynosi około 60°C, ciężar właściwy zbliżony jest do ciężaru właściwego odpowiedniej substancji palnej.

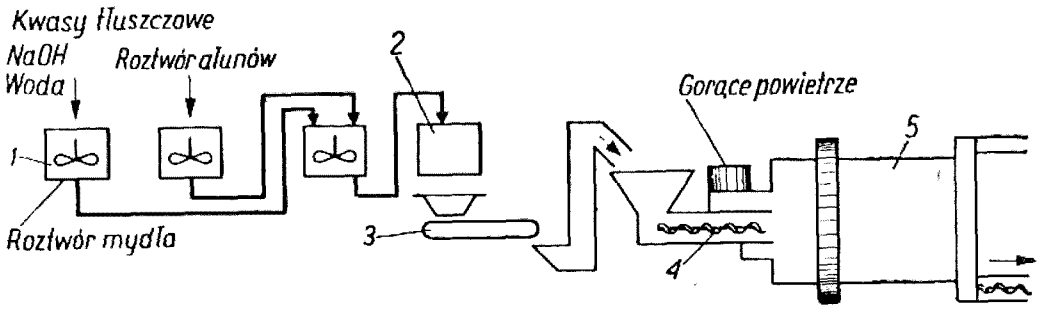
Innym rodzajem substancji palnej utwardzonej jest substancja palna „zagęszczona".

Substancja palna zagęszczona została w USA nazwana „napalmem", przy czym nazwą tą określono również proszek używany do zagęszczania.

Napalm — zagęszczacz jest to mieszanina soli glinowych kwasów oleinowego, naftenowego i innych.

Surowcem dla napalmu są: 1) kwas oleinowy, kwas naftenowy i kwasy tłuszczowe oleju kokosowego, 2) roztwór wodny NaOH, 3) roztwór wodny ałunów glinowych.

Przy zmieszaniu tych materiałów (rys. 45)* następuje wytrące-



Rys. 45. Schemat wyrobu napalmu:

1 — mieszadło; 2 — wirówka; 3 — przenośnik; 4 — przenośnik śrubowy; 5 — suszarnia obrotowa

nie soli glinowych; otrzymaną zawiesinę odwirowuje się, przy czym uzyskuje się zmniejszenie zawartości wody do 35%. Następnie wilgotny napalm suszy się w suszarni obrotowej w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze około 160°C. Po tej operacji zawartość wilgoci spada do 0,4—0,8%. Suchy napalm miele się na proszek.

Proszek napalmowy (suchy) używany jest do zagęszczania gazoliny, przy czym ilość wprowadzonego napalmu waha się od czterech do jedenastu procent w zależności od żądanego stopnia zagęszczenia. Zagęszczonej gazoliny używa się do miotaczy ognia oraz do napełniania korpusów bomb zapalających. Zagęszczona substancja palna napalmowa wyróżnia się znaczną lepkością i przylepnością, co czyni z niej dobry środek dla zapalania drewnianych budynków.

Podczas wojny w Korei wojska amerykańskie szeroko stosowały napalm używając go do masowego niszczenia osiedli i wsi.

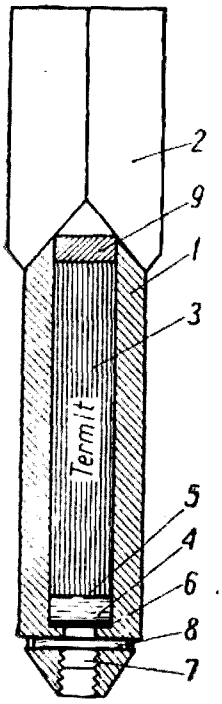
---

* Schemat wyrobu napalmu podano z czasopisma *Chem. Age*, 58, nr 11, 162—63, 1951.

Lekki stop zwany elektronem zawiera około 90% magnezu oraz glin, cynk, mangan i inne metale.

Niżej podano przybliżony skład dwóch rodzajów elektronu używanego do wyrobu korpusów bomb zapalających.

1.	Magnez	90,5%
	Glin	8%
	Cynk i mangan	1,5%
2.	Magnez	93,8%
	Glin	0,5%
	Miedź	0,2%
	Cynk	5,1%
	Krzem	0,2%
	Żelazo	0,5%



Rys. 46. Niemiecka 1 - kilogramowa bomba zapalająca: 1 — korpus elektronowy; 2 — stabilizator; 3 — masa termitowa; 4 i 5 — masy pośrednie; 6 — masa podpalowa; 7 — oczko pod zapalnik; 8 — otwory gazowe; 9 — korek elektronowy (wkręcony)

Stop elektron ma ciężar właściwy 1,80—1,83; posiada on doskonałe własności mechaniczne. Temperatura topnienia wynosi 630—635°C. Jest on odporny na działanie roztworów alkalicznych, natomiast ulega nieznacznej korozji pod wpływem nawet słabych roztworów kwasów lub soli amonowych. W wyniku palenia elektronu osiąga się wysoką temperaturę (do 2000°C), przy czym wydziela się znaczna ilość ciepła (około 6 kcal/g).

Elektronu używa się do wyrobu różnych środków zapalających, ale przede wszystkim do wyrobu korpusów małych bomb lotniczych zapalających (o ciężarze około 1 kG).

W takich wyrobach elektron spala się kosztem tlenu powietrza. Powstaje przy tym niewielki, jaskrawy płomień i wydziela się pewna ilość białego dymu będącego tlenkiem magnezu.

Elektron zapala się za pomocą sprasowanych lub sproszkowanych termitów albo też mas na podstawie termitów, umieszczonych wewnątrz korpusów bomb elektronowych (rys. 46).

Na podstawie rozważań termochemicznych można przypuszczać, że palący się elektron utlenia się nie tylko tlenem (azotem) powietrza, ale również tlenem drewna, które zapala.

§ 8. FOSFOR I JEGO ZWIĄZKI

Fosfor, jego roztwory i związki stosuje się zwykle do zapalania łatwo palnych materiałów.

Zaletą fosforu jest jego zdolność do samozapalania się wtedy, gdy jest on w postaci drobno sproszkowanej. Poniżej podano reakcję palenia się fosforu na powietrzu: $4\ P + 5\ O_2 = 2\ P_2O_5$.

Podczas palenia tworzy się żółtawobiały płomień i wydziela się znaczna ilość bardzo trwałego na powietrzu białego dymu — pięciotlenku fosforu.

A. Gorlow podaje, że granaty moździerzowe i ręczne granaty z fosforem okazały się bardzo groźnymi środkami przy prowadzeniu walki okopowej. Wybuch takich min, wydzielając znaczną ilość dymu, działa wybitnie demoralizująco. Drobne bryzgi roztopionego, palącego się fosforu, przepalając odzież i spalając ciało, powodują ciężkie poparzenia skóry.

Biały fosfor jest to substancja biała, o miękkiej konsystencji wosku. Ciężar właściwy wynosi 1,83 G/cm^3, temperatura topnienia 44°C, temperatura wrzenia 290°C.

Podstawową wadą fosforu białego jako środka zapalającego jest jego niska temperatura palenia (poniżej 1000°C), a także trudności związane z elaboracją; zalewanie skorup fosforem powinno się odbywać pod wodą, aby uniknąć samozapłonu. Należy również dodać, że biały fosfor jest bardzo trujący (doza śmiertelna 0,1 g).

Znacznie mniej aktywny fosfor czerwony bywa rzadko używany jako środek zapalający. W niektórych jednak przypadkach wypełnia się korpusy mieszaniną białego i czerwonego fosforu.

R o z t w o r y f o s f o r u. Najlepszym rozpuszczalnikiem fosforu białego jest dwusiarczek węgla (100 g nasyconego roztworu zawiera w temp. 0°C 81 g fosforu); ponadto biały fosfor dobrze rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych, na przykład w benzynie, terpentynie i innych.

Przy rozlaniu roztworu fosforu w CS_2 dwusiarczek węgla odparowuje łatwo, a na oblanym przedmiocie pozostają drobne cząsteczki fosforu, które łatwo zapalają się na powietrzu, zapalając również otaczające je pary dwusiarczku węgla.

W celu zmniejszenia prędkości procesu palenia do roztworu fosforu w dwusiarczku węgla dodaje się ciekłych produktów naftowych, olejów drzewnych, nitrozwiązków i innych substancji.

Fosfor czerwony nie rozpuszcza się w dwusiarczku węgla.

Związki fosforu. Spośród związków fosforu jako materiału zapalającego używa się najczęściej związku P_4S_3.

W tablicy 70 podano własności siarczków fosforu.

Tablica 70

Własności siarczków fosforu

Wzór	Zawartość fosforu %	Ciężar właściwy G/cm³	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Uwagi
PS_6	19,0	—	314	—	Niektórzy autorzy podają w wątpliwość istnienie związków PS_6 i P_4S_5*
P_4S_{10}	27,9	2,06	290	514	
P_4S_7	35,6	2,19	310	523	
P_4S_5	43,7	—	296	—	
P_4S_3	56,3	2,09	172	408	

* B. W. Niekrasow: *Kurs obszczej chimii*, Moskwa 1952, str. 395.

P_4S_3 rozpuszcza się dobrze w dwusiarczku węgla (100 g CS_2 w temp. 0°C rozpuszcza 27 g P_4S_3), gorzej w benzynie. W temperaturze pokojowej woda nie działa na P_4S_3; pod działaniem wody gorącej rozkłada się on z wydzieleniem dwusiarczku węgla.

Wyższe siarczki P_4S_7 i P_4S_{10} rozkładają się pod wpływem wody z wydzieleniem siarkowodoru; rozpuszczają się w dwusiarczku węgla i innych rozpuszczalnikach gorzej niż P_4S_3.

Mieszając w temperaturze pokojowej biały fosfor z siarką otrzymuje się ciekły stop; zawartość fosforu w eutektyku krzepnącym w temperaturze — 7°C wynosi w przybliżeniu 75%.

Stop P_4S_3 z fosforem daje eutektyk krzepnący w temperaturze —40°C. Na rysunku 47 przedstawiono wykres dla układu siarka — fosfor*.

Fosforki. Fosforek wapniowy jest w suchej atmosferze stały chemicznie, jednak w wilgotnym powietrzu lub zwilżony wodą rozkłada się na wodorotlenek wapniowy i fosforowodór:

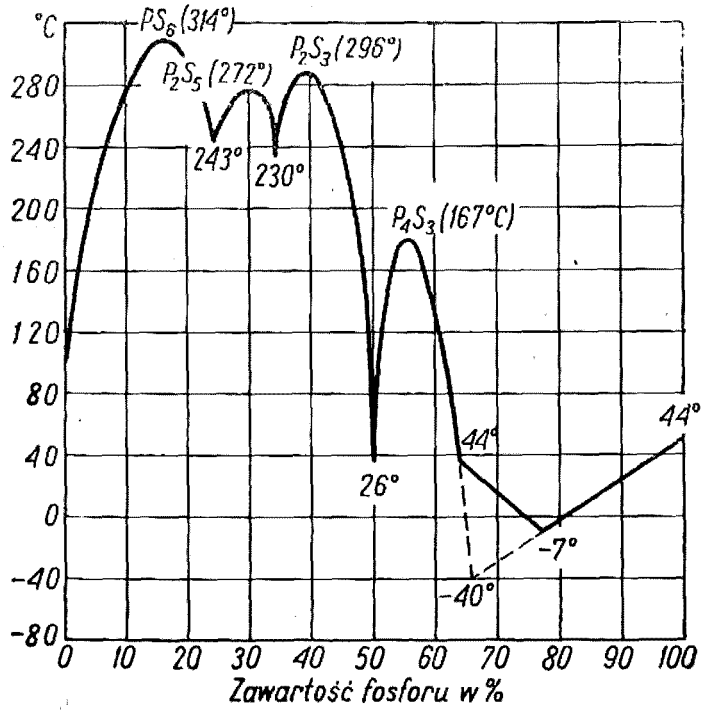
$$Ca_3P_2 + 6\ H_2O = 3\ Ca(OH)_2 + 2\ PH_3.$$

Wskutek obecności innych fosforków (P_2H_2) fosforowodór zapala się na powietrzu samorzutnie.

Ca_3P_2 przedstawia czerwonobrunatne kryształy o ciężarze właściwym 2,5 G/cm³.

* *Compt. rend.* 142, 398, 1906.

Obecnie fosforek wapniowy stosuje się nie jako substancję zapalającą, lecz do elaboracji specjalnych pocisków sygnalizacyjnych floty morskiej.



Rys. 47. Wykres układu siarka—fosfor

Fosforek magnezowy ma własności podobne do własności fosforku wapniowego, jednak podczas rozkładu wydziela nieco większą ilość ciepła.

§ 9. MIESZANINY DO MIOTACZY OGNIA

Miotacze ognia znalazły szerokie zastosowanie dopiero w okresie pierwszej wojny światowej w roku 1915. Za pomocą miotaczy ognia wyrzucano strumień płomieni. Odległość, na którą działał miotacz, nie przewyższała 40 m.

W czasie drugiej wojny światowej w 1940 r. Niemcy wykorzystywali również miotacze ognia. Odległość, na którą działały miotacze umieszczone na lekkich czołgach (rys. 48), wynosiła według zagranicznej literatury 50—75 m.

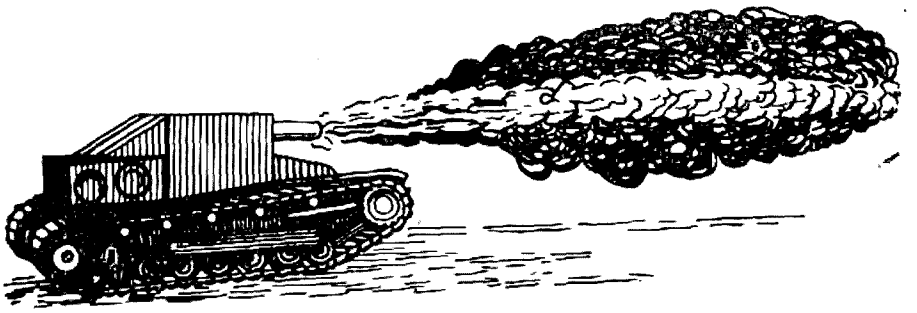
W stosunku do cieczy używanych w miotaczach ognia stawiane są następujące wymagania:

1. Powinny mieć możliwie duży ciężar właściwy (dla uzyskania dużej odległości lotu strumienia).

2. Powinny zupełnie pewnie zapalać się od odpowiedniego zapału.

3. Powinny dawać przy paleniu maksymalną temperaturę.

4. Nie powinny zbyt szybko spalać się na powietrzu (przy bardzo szybkim spalaniu się — jedynie nieznaczna ich część osiąga cel).



Rys. 48. Czołg miotający płomienie

Najczęściej stosuje się tutaj mieszaniny różnych węglowodorów ciekłych lub olejów.

W Stanach Zjednoczonych stosowano na przykład mieszaninę o składzie: 70% oleju solarowego (ciężar właściwy 1,04 G/cm^3) i 30% surowej benzyny (ciężar właściwy 0,76 G/cm^3). Inna ciecz zawierała: 25% benzyny, 25% nafty i 50% ropy naftowej.

Również wykorzystywano tutaj substancje palne zagęszczone typu napalmu. Roztwór fosforu w dwusiarczku węgla nie znalazł natomiast zastosowania.

Temperatura płomieni, tworzących się przy paleniu cieczy używanych do miotaczy ognia, nie przewyższa granic 700—900°C.

Według danych patentowych* podwyższenie temperatury płomienia strumienia miotaczy ognia można uzyskać przez wprowadzenie do substancji palnych naftowych znacznej ilości proszku magnezowego (50—60%) obok bezwodnego siarczku sodowego (około 10%).

Zapalenie strumienia cieczy miotaczy ognia uzyskuje się za pomocą specjalnego naboju zapalającego.

§ 10. INNE SUBSTANCJE I MIESZANINY ZAPALAJĄCE

Spośród substancji prostych, oprócz magnezu i fosforu, jako środki zapalające znalazły zastosowanie metale alkaliczne, mianowicie potas, a szczególnie sód.

---

* Patent brytyjski 656089, 1951.

Szczególną cechą sodu, stawiającą go przed innymi substancjami zapalającymi, jest jego zdolność do wytwarzania gwałtownej reakcji z wodą; przy tym sód wydziela z wody wodór:

$$2\ Na + 2\ H_2O = 2\ NaOH + H_2 + 135\ kcal.$$

W odpowiednich warunkach wodór może tworzyć z powietrzem mieszaninę piorunującą, przy której wybuchu cząsteczki wody i palącego się metalu rozpryskują się na wszystkie strony, zwiększając niebezpieczeństwo pożaru.

Do wad metali alkalicznych stosowanych jako substancje zapalające należą:

1. Mały ciężar właściwy (sodu 0,97 G/cm^3; potasu 0,86 G/cm^3).
2. Chemiczna bierność w obecności suchego powietrza.

Metale alkaliczne zapalają się z trudem w suchym powietrzu, a nawet zapalone łatwo gasną. Temperatura palenia metali alkalicznych na powietrzu jest niewysoka (poniżej 1000°C).

Metale alkaliczne stosuje się w środkach zapalających wyłącznie w połączeniu z innymi substancjami lub masami zapalającymi: fosforem, ciekłymi lub utwardzonymi produktami naftowymi i termitem.

Wyrób środków zapalających z sodem lub potasem nastręcza trudności, gdyż dla uchronienia tych metali od utlenienia w wilgotnym powietrzu trzeba przechowywać je w nafcie.

Sód metaliczny topi się w temperaturze 98°C, wrze w temperaturze 877°C; potas metaliczny topi się w temperaturze 63°C, wrze w temperaturze 762°C. Eutektyk metalicznego sodu i potasu o zawartości sodu 24% krzepnie w temperaturze 12,6°C.

§ 11. METODY BADANIA MAS ZAPALAJĄCYCH

Przekazywanie ciepła do zapalanego przedmiotu podczas palenia masy zapalającej odbywa się zarówno za pomocą stałych i ciekłych żużli, jak i bezpośrednio przez działanie płomienia. Całkowita ilość ciepła przechodząca od palącej się masy do zapalanego przedmiotu będzie zależała:

1. Od średniej różnicy pomiędzy temperaturą żużla i płomienia masy zapalającej a temperaturą zapalanego przedmiotu Δt_m.
2. Od powierzchni styku żużla i płomienia z zapalanym przedmiotem F.
3. Od czasu zetknięcia t.
4. Od współczynnika przewodnictwa ciepła od produktów palenia masy zapalającej do zapalanego materiału k:

$$Q = k \cdot \Delta t_m \cdot F \cdot t.$$

W pewnych przypadkach jest celowe wydzielenie ciepła Q', przekazanego przedmiotowi zapalanemu za pomocą stałych lub ciekłych żużli i ciepła Q'' przekazanego przedmiotowi za pomocą gazowych produktów reakcji, za pośrednictwem płomienia:

$$Q = Q' + Q'',$$

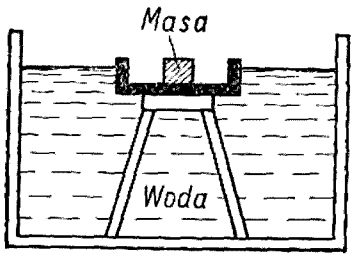
$$Q = k' \cdot \Delta t'_m \cdot F' \cdot t' + k'' \cdot \Delta t''_m \cdot F'' \cdot t''.$$

Zwykle masy dające przy paleniu znaczną ilość żużla mają Q' znacznie większe od Q'', oznacza to, że więcej ciepła zostaje przekazane zapalanemu przedmiotowi za pośrednictwem żużla niż przez płomień. Ma to miejsce dlatego, że

$$k' > k'' \text{ i } t' > t''.$$

Ponieważ współczynnik k w przypadku przekazywania ciepła od produktów palenia mas zapalających do drewna i do innych materiałów zapalanych nie jest znany, przeto na podstawie przytoczonych wzorów nie jest możliwe przeprowadzenie odpowiednich obliczeń cieplnych.

Oprócz ogólnej ilości ciepła, które zostaje przekazane materiałowi podpalanemu, znaczenie ma również „potencjał cieplny", to jest ilość ciepła przekazywana w ciągu jednostki czasu $\frac{Q}{t}$ kcal/sek. Oczywiście „potencjał cieplny" będzie znacznie większy przy paleniu termitu, niż na przykład przy paleniu substancji utwardzonej.



Rys. 49. Kalorymetr stosowany do oznaczania gramowego przekaźnika ciepła mas zapalających

Eksperymentalne oznaczenie efektywności mas zapalających może sprowadzić się do oznaczenia ilości ciepła, którą 1 g spalanej masy oddaje płaskiej powierzchni jakiegoś materiału. Aby uzyskać wyniki zbliżone do rzeczywistych, należy dbać o to, aby przewodnictwo cieplne wybranego materiału było zbliżone do przewodnictwa cieplnego materiałów zapalanych (na przykład drewna).

Wielkość tak zwanego gramowego przekaźnika ciepła masy zapalającej będzie naturalnie zależała od warunków badania (od materiału płyty, odważki masy i rozłożenia jej na płycie) i dlatego można porównywać tylko te wyniki, które zostały uzyskane w tych samych warunkach. Rysunek 49 przedstawia kalorymetr służący do oznaczania „gramowego przekaźnika ciepła mas zapalających". Za pomocą tego kalorymetru J. Pauszkin oznaczył gramowy przekaźnik

ciepła szeregu mas zapalających i substancji palnych; do kalorymetru wstawiał on stalową miseczkę z badanym materiałem. Uzyskane przez niego dane pozwalają na ilościowe porównanie efektywności mas zapalających (tablica 71).

Tablica 71

Nr	Substancja lub masa zapalająca*	Gramowy przekaźnik ciepła (w stalowej miseczce) kcal/g	Efekt cieplny masy kcal/g	Współczynnik wykorzystania ciepła %
1.	$KNO_3 + Mg$	0,17	1,8	10
2.	$Ba(NO_3)_2 + Mg$	0,49	1,6	31
3.	$KClO_4 + Mg$	0,42	2,4	17
4.	$BaO_2 + Mg$	0,33	0,5	63
5.	$Fe_2O_3 + Mg$	0,62	1,1	60
6.	$Fe_2O_3 + Al$	0,63	0,9	75
7.	$Cr_2O_3 + Al$	0,48	0,6	80
8.	$MnO_2 + Al$	0,47	1,1	42
9.	Magnez	1,90	6,1	30
10.	Nafta	1,50	10,0	15

* Składniki mas wzięto w stosunku stechiometrycznym.

I chociaż, jak wskazuje sam autor, uzyskane przez niego dane są jedynie orientacyjne (gdyż drewno częściowo wypala się), to jednak dają one pojęcie o ilości ciepła, którą oddają substancje zapalające w warunkach rzeczywistych (tablica 72).

Tablica 72

Nr	Substancja lub masa zapalająca	Gramowy przekaźnik ciepła (na drewnie) kcal/g	Współczynnik wykorzystania ciepła %
1.	Termit żelazowo-glinowy	0,15	17
2.	Nafta	0,40	4
3.	Magnez	0,50	8

Z danych tablic 71 i 72 wynika, że najlepszy gramowy przekaźnik ciepła mają magnez (lub elektron), produkty naftowe i wreszcie termit żelazowo-glinowy; są to najbardziej efektywne materiały zapalające.

Równocześnie Pauszkin przeprowadził analogiczne badania z najbardziej efektywnymi masami i substancjami, spalając je na płaskim drewnianym przedmiocie umieszczonym w kalorymetrze.

I. Wiernidub i W. Suchych wskazują, że o efektywności mas zapalających można sądzić z określonych laboratoryjnie następujących danych:

1. Ilości stałego żużla (w % pierwotnego ciężaru masy) pozostałych na powierzchni zapalanego materiału.
2. Ciekłości żużla; wielkość tę oznacza się mierząc powierzchnię zajmowaną przez żużel, powstałą przy spalaniu określonej odważki masy na powierzchni poziomej i na powierzchni pochyłej.
3. Temperatury krzepnięcia żużla; dla żużla o temperaturze krzepnięcia poniżej 1500°C można pomiar wykonać za pomocą pirometru termoelektrycznego (termopary).
4. Rozmiarów płomienia (fotografia).
5. Bezpośrednich prób zapalania odpowiednich rodzajów materiałów palnych.

Niektóre spośród mas zapalających poddaje się próbie na przepalanie blach stalowych i na przylepność żużla do odpowiednich przedmiotów metalowych (tak na przykład bada się termity).

§ 12. GASZENIE MAS ZAPALAJĄCYCH

Pożary wywołane masami zapalającymi można w większości przypadków gasić zwykłymi środkami przeciwpożarowymi, natomiast gaszenie samych mas zapalających jest trudne z racji krótkiego czasu palenia współczesnych środków zapalających (poniżej 5—10 min) i dlatego powodzenie operacji zależy w znacznej mierze od szybkiego podjęcia akcji.

Przy gaszeniu mas opartych na termitach małymi ilościami wody można spodziewać się jej rozkładu i wytworzenia niebezpiecznych, wybuchowych mieszanin wodoru z powietrzem.

Doświadczalnie stwierdzono*, że woda doprowadzana w dużej ilości silnym strumieniem pod ciśnieniem jest najlepszym środkiem gaszącym bomby termitowe i elektronowe, gdyż wywołuje silne, miejscowe obniżenie temperatury i zgaśnięcie masy.

Bomby zapalające termitowe i elektronowe o ciężarze do 5 kG można po prostu ugasić zanurzając w możliwie dużej ilości wody.

W celu ograniczenia zakresu działania bomb zapalających należy stosować piasek.

Gasząc masy termitowe zawierające siarkę należy wziąć pod uwagę to, że działanie wody na palące się tego rodzaju masy wywołuje wydzielanie się znacznych ilości siarkowodoru.

---

* A. Gorlow: *Zażigatielnyje sriedstwa, ich primienienje i borba s nimi*, gł. V, 1943.

Do gaszenia metalicznego sodu lub potasu nie należy w żadnym przypadku używać wody ani wodnych roztworów. Najodpowiedniejsze są tutaj piasek lub sucha soda.

Najlepszymi środkami do gaszenia fosforu są wodne roztwory $KMnO_4$ lub $CuSO_4$. Działanie roztworu $KMnO_4$ jest oparte na tworzeniu na powierzchni fosforu ochronnej warstwy dwutlenku manganu; natomiast przy użyciu roztworu siarczanu miedziowego powstaje bardzo ścisła warstwa metalicznej miedzi.

Utwardzone substancje palne gasi się tymi samymi środkami co substancje ciekłe. Najodpowiedniejsze są: gaśnica pianowa, rozpylona woda oraz stężone wodne roztwory soli amonowych.

Bibliografia

1. A. P. Gorlow: *Zażigatielnyje sriedstwa, ich primienienije i borba s nimi*, 1943, izd. Narkomchoza RSFSR, Moskwa—Leningrad 1943.
2. P. G. Diemidow: *Osnowy gorienija wieszczestw*, izd. Ministierstwa Komunalnowo Choziajstwa RSFSR. Moskwa 1951.
3. *Aljuminotiermija. Statja wo wtorom izdanii BSE*, tom 2, 1950.
4. M. Karasjew: *Tiermit i tiermitnaja swarka rielsow*, Gostransizdat, Moskwa 1936.
5. N. P. Znamienskij i A. P. Szubnikow: *Proizwodstwo żeltowo i krasnowo fosfora*, ONTI, Moskwa 1938.
6. *Nowy sposób otrzymywania napalmu, Chem. Eng.* **58**, Nr 11, 162—63, 1951.
7. J. Mellor: *A comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry*, London-New York 1942—1947.

Rozdział XVIII

MASY DYMÓW ZASŁONOWYCH

§ 1. WIADOMOŚCI WSTĘPNE O AEROZOLACH

W roztworach zwykłych cząstki substancji rozpuszczonych znajdują się w postaci cząsteczek, atomów lub jonów, natomiast w układach koloidalnych na pojedynczą jednostkę składają się setki lub tysiące atomów albo cząsteczek.

Układy koloidalne składają się ze środowiska rozpraszającego i z fazy rozproszonej (substancji).

W tym przypadku, gdy fazą rozpraszającą jest powietrze, układ nazywamy a e r o z o l e m.

Jeżeli faza rozproszona w powietrzu jest cieczą, to taki układ nazywa się m g ł ą; jeśli jest ciałem stałym, to taki aerozol nazywamy d y m e m.

A więc dymem nazywamy najdelikatniejszą zawiesinę ciała stałego w powietrzu. Wymiary cząstek różnych dymów i mgieł znajdują się w granicach od 10 μ do 1 mμ (od $1 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-7}$ cm). Promień cząstek aerozoli stosowanych jako dymy zasłonowe waha się w węższych granicach, mianowicie od $8 \cdot 10^{-5}$ do $2 \cdot 10^{-5}$ cm.

Pyłem nazywamy zawiesinę w powietrzu znacznie większych cząstek ciał stałych o wymiarach $1 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ cm.

W przemyśle dymy stanowią najczęściej zjawisko szkodliwe; bada się je przede wszystkim dlatego, żeby znaleźć sposoby usunięcia ich. Dym usuwa się albo za pomocą silnego pola elektrycznego, albo za pomocą różnych filtrów.

W technice wojennej dymy i mgły wykorzystuje się do utworzenia obojętnych chemicznie zasłon; dymy barwne stosuje się do sygnalizacji.

Stężenie dymów i mgieł można wyrażać dwoma sposobami:

1) wagowo — w G/m^3 (lub w mG na 1 litr) — C_p;

2) ilością cząstek dymu lub mgły, znajdujących się w jednostce objętości (w 1 ml) — C_n; wartość tę nazywamy stężeniem cząstkowym.

Stężenie wagowe dymów stosowanych do celów zasłonowych wyraża się zwykle w dziesiątych częściach miligrama na litr; odpowiada to obecności kilku milionów cząstek dymu w 1 ml powietrza.

Cząstki dymu lub mgły nieustannie poruszają się w powietrzu, opadają w dół pod wpływem siły ciążenia. Prędkość opadania cząstek o promieniu mniejszym od $1 \cdot 10^{-3}$ cm jest wielkością stałą i daje się wyrazić wzorem Stockesa*:

$$v = \frac{2}{9} r^2 g \frac{\varrho - \varrho'}{\eta} \text{ cm/sek},$$

gdzie v — prędkość opadania cząstek w cm/sek, r — promień cząstek w cm, g — przyśpieszenie ziemskie (981 cm/sek^2), ϱ — gęstość cząstek, ϱ' — gęstość ośrodka (w danym przypadku powietrza), η — lepkość powietrza, wyrażona w poise'ach ($1{,}81 \cdot 10^{-4}$ g/cm · sek).

Wielkość ϱ' dla powietrza jest tak mała, że można ją pominąć. Zastępując $\frac{2g}{9\eta}$ stałą wielkością k, otrzymujemy uproszczony wzór Stockesa.

$$v = k\, r^2\, \varrho,$$

gdzie $k = 1{,}2 \cdot 10^6$ cm^2/G · sek.

Drogę S (w cm), którą odbywa cząstka pod wpływem ciążenia w czasie t, daje się obliczyć ze wzoru:

$$S = kr^2\, \varrho t.$$

Cząstki dymu (lub mgły) znajdują się ponadto w nieustannym, nieuporządkowanym ruchu Browna; ruch ten jest wynikiem zderzeń cząstek aerozolu z cząsteczkami środowiska gazowego (tablica 73).

Jak wynika z tablicy 73, cząstki najmniejsze mają najbardziej energiczne ruchy Browna.

Jednocześnie cząstki poruszają się z całym środowiskiem, to jest wraz ze strumieniem powietrza. Niewielkie obłoki dymu o wymiarze cząstek poniżej $1 \cdot 10^{-4}$ cm zwykle rozpraszają się pod

---

* Wzór Stockesa oparty jest na założeniu, że cząstki aerozolu mają kształt kulisty i nie koagulują; kształt kulisty mają jedynie cząstki mgieł, podczas gdy cząstki dymów mają kształty różnorodne. Do cząstek o promieniu mniejszym od $4 \cdot 10^{-5}$ cm wzór Stockesa nie może być stosowany. Prędkość opadania takich małych cząstek oblicza się według innego wzoru (patrz J. Wejcer i G. Łuczinskij: *Chimia i fizika maskirujuszczich dymow*, Oborongiz, Moskwa 1938).

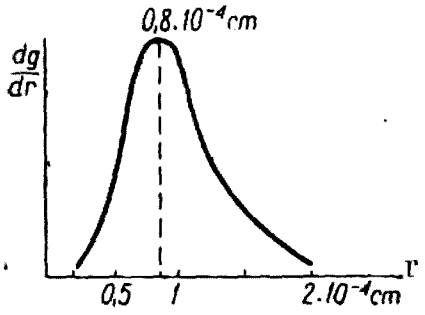
Tablica 73

Promień cząstek cm	Prędkość opadania pod wpływem siły ciążenia cm/sek	Prędkość ruchów Browna cm/sek
$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-7}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$

wpływem prądów powietrza lub pod wpływem uderzeń cząsteczek środowiska i nie osiadają pod działaniem siły ciążenia. Dlatego też w celu zbadania własności fizykochemicznych dymu (optycznych, elektrycznych, adsorpcyjnych i innych) posługujemy się często komorą o szklanych ścianach, w której można wygodnie obserwować zachodzące w układzie procesy nie zakłócone konwekcyjnymi prądami powietrza. Niekiedy nawet dla lepszej izolacji termicznej komorę taką zaopatruje się w podwójne ścianki.

Najważniejsze jest ustalenie wymiarów cząstek dymu. Pomiary cząstek aerozoli przeprowadza się zazwyczaj pod mikroskopem. W tym celu cząstki aerozolu chwyta się na szklane płytki, po czym przegląda się je pod mikroskopem lub też wykonuje zdjęcie w celu obliczenia ilości cząstek w polu widzenia.

W celu oznaczenia stężenia cząstek w powietrzu wykorzystuje się ultramikrofotometr B. Dierjagina i G. Własienki*. Ilość cząstek oblicza się w mikroskopowo małej objętości, przez którą zasysa się aerozol; obraz obserwuje się w świetle odbitym.



Rys. 50. Rozkład wymiarów cząstek dymu chlorku amonu

Przyrząd ten pozwala w warunkach polowych oznaczyć stężenie aerozoli zawierających ponad 10 milionów cząstek w 1 cm^3.

Ponadto w ostatnich czasach radzieccy uczeni opracowali metody oznaczania wymiarów i kształtów cząstek dymów (MgO, ZnO, Al_2O_3 i innych) za pomocą mikroskopu elektronowego.

Dodać należy, że w większości przypadków dymy i mgły stanowią układy zawierające cząstki różnych wymiarów (rys. 50).

* B. Dierjagin i G. Własienko: *Potoczno-ultramikrofotomietriczeskij mietod dispiersjonnowo analiza, Kołloidnyj żurnal*, t. XIII, nr 1, str. 249—55, 1951.

Ważną rzeczą jest znajomość własności elektrycznych dymów i mgieł, a to dlatego, że od znaku i wielkości ładunku elektrycznego cząstek zależy trwałość aerozoli.

Aerozole — od momentu utworzenia ich — podlegają koagulacji.

K o a g u l a c j ą aerozoli nazywamy zlepianie się cząstek dymu lub mgły. Owo zlepianie odbywa się pod wpływem siły wzajemnego przyciągania, a jeżeli prowadzi do powstania bardzo dużych cząstek, to kończy się szybkim wypadnięciem cząstek z fazy gazowej. Jeżeli cząstki dymu posiadają ładunki elektryczne tego samego znaku lub też mają warstewkę zaadsorbowanego gazu, to ich zdolność koagulacji jest niewielka; brak ładunku lub obecność ładunków tego samego znaku ułatwia koagulację.

Cząstki dymu mogą uzyskać ładunek:

a) przy tarciu o ośrodek gazowy;

b) wskutek dysocjacji cząstek w momencie tworzenia dymu;

c) przez pochwycenie jonów gazowych środowiska.

Do oznaczania znaku i wielkości ładunku cząstek aerozoli służy komora typu komory Millikena, w której za pomocą ultramikroskopu mierzy się w polu elektrycznym strącenie cząstek z ładunkiem.

§ 2. WŁASNOŚCI OPTYCZNE AEROZOLI

Obecność w powietrzu stałej lub ciekłej fazy rozproszonej zmniejsza jego zdolność przepuszczania światła. Promienie świetlne napotykające dym lub mgłę częściowo przechodzą przez nie; znaczna ich część jednak zostaje pochłonięta lub rozproszona przez cząstki aerozolu.

Zjawisko rozpraszania światła przez cząstki aerolozu otrzymało nazwę e f e k t u T y n d a l l a. Intensywność rozpraszanego światła mierzy się przyrządem noszącym nazwę nefelometru*.

Dla dymów, których wymiary cząstek są większe od długości fali świetlnej, intensywność światła rozproszonego da się wyrazić wzorem:**

$$I_r = k\frac{c}{r},$$

gdzie I_r — intensywność światła rozproszonego, k — współczyn-

* Opis budowy przyrządu można znaleźć w Encyklopedii Technicznej, P. R e b i n d e r — *Nefelometria.*

** G. G u r e w i c z i G. P. Ł u c z i n s k i j: *K woprosu o zawisimosti swietorazsiejanija w aerozoljach ot razmiera czastic i dliny wolny swieta*, *ŻFCh*, t. III, 151, 1932.

nik proporcjonalności, c — stężenie wagowe aerozolu, r — promień cząstek aerozolu.

W tym przypadku, gdy wymiary cząstek aerozolu są znacznie mniejsze od długości fali przechodzącego przez niego światła, intensywność światła rozproszonego szybko rośnie wraz ze wzrostem rozmiarów cząstek:

$$I_r = kcr^3.$$

Najwięcej rozpraszają światło i mają najlepsze zdolności zasłaniające te aerozole, których cząstki mają wymiary zbliżone do długości fali światła widzialnego, to jest $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ cm.

Intensywność światła rozproszonego jest znacznie większa dla fal krótkich niż dla fal długich. Zgodnie z badaniami Rayleigha intensywność światła rozproszonego dla pewnego układu koloidalnego wyraża się wzorem:

$$I_r = I_o \frac{kcr^3}{\lambda^4},$$

gdzie I_o — intensywność światła padającego, I_r — intensywność światła rozproszonego, k — współczynnik proporcjonalności, c — stężenie wagowe aerozolu w mg/l, r — promień cząstek aerozolu, λ — długość fali świetlnej.

Dymy i mgły najsłabiej rozpraszają fale długie, a więc promienie czerwone, a zwłaszcza podczerwone.

Zależność pomiędzy pochłanianiem światła przez aerozol a stężeniem aerozolu i grubością warstwy aerozolu określa wzór Lamberta-Bera:

$$I = I_o \cdot e^{-kcl},$$

gdzie I_o — intensywność światła przenikającego w warstwę, I — intensywność światła wychodzącego z warstwy, l — grubość warstwy, c — stężenie wagowe aerozolu w mg/l, k — współczynnik proporcjonalności, e — podstawa logarytmów naturalnych.

Dla dymów zasłonowych posiada wielkie znaczenie tak zwana „g ę s t o ś ć" dymu.

„Gęstość" dymu jest większa, im mniejszy jest stosunek intensywności światła przechodzącego do intensywności światła wchodzącego w dym.

Praktycznie gęstość dymu często określa się wzorem:

$$D = \frac{1}{L},$$

gdzie L oznacza grubość warstwy dymu, przy której staje się niewidoczne światło standartowej lampy.

I tak, w niektórych oznaczeniach stosuje się lampę 25 W, a samo

oznaczenie prowadzi się w komorze o szerokości 1,8 m i długości 2,4 m.

W celu porównania efektywności substancji dymotwórczych posługujemy się niekiedy pojęciem zdolności zasłaniającej

$$K = v \cdot D,$$

gdzie v — objętość dymu lub mgły, uzyskana z jednostki wagowej substancji dymotwórczej, D — gęstość dymu.

Wielkość K wyraża powierzchnię zasłony dymnej w m^2, uzyskanej z 1 kg substancji dymotwórczej i całkowicie przesłaniającej przedmiot obserwowany. Wartość zdolności zasłaniającej niektórych mas dymnych podano według Prentiusa w tablicy 74.

Tablica 74

Zdolność zasłaniająca mas dymnych

Nr	Masa lub substancja dymotwórcza	Zdolność zasłaniająca m^2/kg
1	Fosfor biały	1042
2	$NH_3 + HCl$	567
3	Amerykańska masa HC na podstawie sześciochloroetanu	466
4	$TiCl_4$	430
5	$SiCl_4$	340
6	SO_3HCl	317
7	Mieszanina Bergera	284

§ 3. SPOSOBY OTRZYMYWANIA AEROZOLI

Dymy i mgły można otrzymywać dwoma zasadniczymi sposobami: metodą rozpraszania (dyspergowania) lub metodą kondensacji.

Sposoby te różnią się między sobą tym, że w pierwszym przypadku powierzchnia układu rośnie, gdy w drugim — maleje.

Otrzymywanie dymu lub mgły przez rozpraszanie polega na tym, że substancję stałą lub ciekłą poddaje się rozdrobnieniu, przez zmielenie, rozproszenie lub rozpylenie za pomocą wybuchu.

W ten sposób zużycie energii potrzebnej do uzyskania aerozolu metodą rozpraszania sprowadza się do dokładnie znanej pracy mechanicznej.

Proces kondensacji przebiega samorzutnie i jedynie wskutek utraty pewnej ilości energii uzyskuje się parę przesyconą.

Parę przesyconą można otrzymać dwoma sposobami:

1) przez ochłodzenie ogrzanej pary;

2) przez uzyskanie z produktów gazowych ciał stałych lub ciekłych.

Metodą rozpraszania uzyskuje się zwykle aerozole o grubszych cząstkach niż otrzymane metodą kondensacji. Te względy, jak również to, że do rozdrabniania trzeba stosować niejednokrotnie ciężką i skomplikowaną aparaturę, doprowadziły do tego, że w praktyce do otrzymywania aerozolu używa się najczęściej metody kondensacji.

W pewnych przypadkach mogą być stosowane równocześnie metody rozpraszania i kondensacji, co można nazwać kombinowaną metodą otrzymywania aerozoli.

W praktyce zasłony dymne wytwarza się następującymi sposobami.

1. Przez rozproszenie w powietrzu łatwo lotnych cieczy (na przykład $SnCl_4$) tworzących dym, reagujący w stanie rozproszonym z wilgocią powietrza

$$SnCl_4 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4 + 4\,HCl.$$

Własności fizykochemiczne ciekłych substancji dymotwórczych zostały zestawione w tablicy 75.

Tablica 75

Substancja dymotwórcza	Ciężar właściwy G/cm³	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Produkty reakcji z wilgocią powietrza
Czterochlorek cynowy	2,2	—33	+114	$Sn(OH)_4$, HCl
Czterochlorek tytanowy	1,8	—23	+136	$Ti(OH)_4$, HCl
Czterochlorek krzemowy	1,5	—69	+ 59	$Si(OH)_4$, HCl
Kwas chlorosulfonowy	1,8	—80	+158	H_2SO_4, HCl
Trójtlenek siarki	1,9	+17	+ 45	H_2SO_4

2. Spalając na powietrzu substancje, których produkty palenia po ochłodzeniu kondensują się w powietrzu. Tak stosowaną substancją jest najczęściej biały fosfor:

$$4\,P + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5.$$

Pary pięciotlenku fosforu kondensują w powietrzu i częściowo reagują z wilgocią powietrza, dając kwasy meta- i ortofosforowy o małej prężności par (w temperaturze pokojowej).

3. Odparowując lub niecałkowicie spalając oleje. Odparowany olej kondensuje się w powietrzu w postaci drobnych kropli tworzących mgłę. Przy niezupełnym spalaniu oleju część węgla wydziela się w wolnej postaci i tworzy czarny obłok, doskonale zasłaniający przedmioty w fazie początkowej. Jednak węgiel szybko koaguluje, gdyż cząstki węgla przy zetknięciu zlepiają się razem i tworzą rosnące płatki, szybko opadające na ziemię.

Pośrednim sposobem jest równoczesne spalanie i odparowanie oleju. W tym przypadku ciekłe cząstki oleju pokrywają czarne cząstki węgla i w ten sposób utrudniają koagulację. Mgła taka o barwie szarej jest bardziej stała dopóty, dopóki nie odparuje olej. W ten sposób koagulacja mgły nieco się opóźnia.

4. Spalając masy pirotechniczne dymów zasłonowych, zawierające lub tworzące w procesie palenia substancje dymotwórcze.

§ 4. MASY DYMÓW ZASŁONOWYCH I STAWIANE IM WYMAGANIA

Wymaga się, aby masy dymów zasłonowych miały następujące własności:

1. Dawały dym o maksymalnej zdolności zasłaniającej (ponad 500 m^2/kg) i dostatecznej trwałości.
2. Spalane w puszkach — nie dawały płomienia.
3. Aby spalane dawały żużel porowaty, nie przeszkadzający przechodzeniu przezeń dymu.

Produkty palenia mas, używanych do tworzenia zasłon dymnych w pobliżu własnych wojsk, nie powinny wywoływać zatruć.

Istnieją dwa zupełnie różne rodzaje mas dymów zasłonowych. Jeden z nich zawiera substancję dymotwórczą w postaci gotowej, podczas gdy drugi tworzy taką substancję dopiero w czasie palenia.

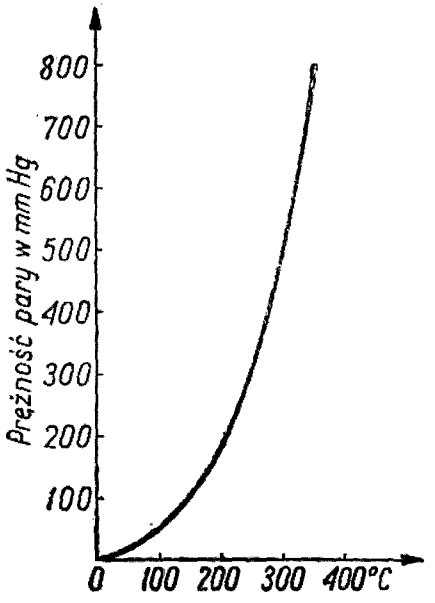
Masy pierwszego typu zawierają następujące składniki: utleniacz, substancję palną i substancję dymotwórczą.

Jako substancje dymotwórcze stosuje się tu materiały łatwo sublimujące, takie jak chlorek amonowy i węglowodory aromatyczne — naftalen, antracen i inne.

Proces tworzenia dymu w tego rodzaju masach sprowadza się do wysublimowania zawartych w masie substancji dymotwórczych i utworzenia dymu na skutek przejścia ich w stan stały przy ochłodzeniu w powietrzu.

Chlorek amonowy dobrze rozpuszcza się w wodzie; jego ciężar

właściwy wynosi 1,52 G/cm^3. Wyraźną sublimację chlorku amonowego można spostrzec już w temperaturze 250°C, a w temperaturze 339°C prężność jego par wynosi 760 mm słupa rtęci (rys. 51).



Rys. 51. Krzywa prężności par chlorku amonowego

Chlorek amonowy topi się w zamkniętej przestrzeni w temperaturze 520°C; jego ciepło właściwe wynosi 0,39 cal/g°C.

W podwyższonych temperaturach obok sublimacji zachodzi dysocjacja chlorku amonowego na amoniak i chlorowodór:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl.$$

Przy ochłodzeniu reakcja przesuwa się w lewo.

W tablicy 76 podano stopień dysocjacji chlorku amonowego w granicach temperatur od 200 do 400°C.

Stosowanie siarczanu amonowego jako substancji dymotwórczej mas dymnych nie jest celowe, gdyż zawarty w siarczanie tlen będzie zużywał się w procesie palenia na utlenienie substancji palnej.

Również mało odpowiednią substancją dymotwórczą byłby fluorek amonowy, który już w temperaturze pokojowej rozkłada się na amoniak i fluorowodór.

Z innych związków nieorganicznych należy wymienić haloidki wielu metali, które są stosunkowo lotne w niewysokich temperaturach (poniżej 1000°C). Haloidki cynku, żelaza, glinu zawierają jednak wodę krystalizacyjną i są na tyle higroskopijne, że ich odwodnienie staje się trudne.

Tablica 76

Temperatura °C	Stopień dysocjacji par NH_4Cl %
200	57
250	61
300	64
350	69
400	79

Spośród związków organicznych zarówno węglowodory szeregu alifatycznego, jak i aromatycznego mogą być wykorzystywane jako substancje dymotwórcze. Na przykład, bez rozkładu mogą odparowywać oleje wrzecionowe, maszynowe i cylindrowe.

Spośród węglowodorów aromatycznych największe zastosowanie jako substancje dymotwórcze mas pirotechnicznych znalazły naftalen i antracen.

Naftalen $C_{10}H_8$ ma ciężar właściwy 1,16 G/cm^3 w temp. 20°C; temperatura topnienia wynosi 80°C, temperatura wrzenia 218°C. Ciepło właściwe naftalenu stałego jest równe 0,30 cal/g°C w temp. 20°C, naftalenu ciekłego 0,40 cal/g°C w temp. 87°C; utajone ciepło parowania 75,5 cal/g, ciepło topnienia 34,6 cal/g.

Naftalen ogrzewany do wysokiej temperatury przy swobodnym dostępie powietrza spala się częściowo, a częściowo sublimuje, wskutek czego utworzony dym zabarwia się na szaro. Istotną wadą naftalenu jest jego znaczna lotność już w temperaturze pokojowej.

Antracen $C_{14}H_{10}$ tworzy białe kryształy o ciężarze właściwym 1,25 G/cm^3, temperaturze topnienia 218°C, temperaturze wrzenia 342°C. Antracen łatwo sublimuje już w temperaturze około 200°C.

Fenantren $C_{14}H_{10}$ — izomer antracenu — ma ciężar właściwy 1,02 G/cm^3, temperaturę topnienia 99°C, temperaturę wrzenia 240°C; łatwo sublimuje w temperaturze około 200°C.

Niekiedy jako substancję dymotwórczą mas dymnych stosuje się również surowy antracen, zielonkawożółty materiał zawierający antracen (do 25%), fenantren, karbazol ($C_{12}H_9N$) i inne węglowodory.

Temperatura zapłonu surowego antracenu wynosi 150—162°C.

Jako substancję palną mas dymów zasłonowych stosuje się niekiedy węgiel drzewny.

Naftalen i antracen spełniają w niektórych masach zarówno rolę substancji palnej, jak i substancji dymotwórczej — częściowo spalają się, a częściowo sublimują.

Typowym przykładem masy dymnej zawierającej substancje dymotwórcze może być masa Jerszowa o składzie:

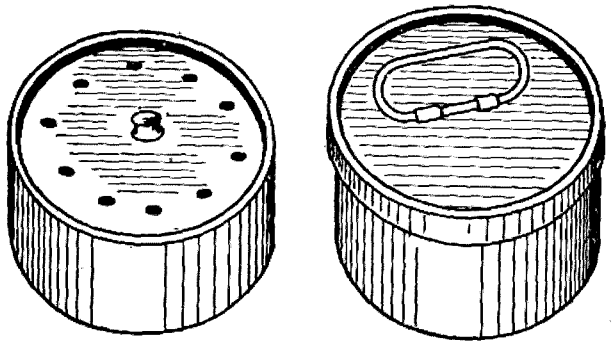
Chloran potasowy	20%
Chlorek amonowy	50%
Naftalen	20%
Węgiel drzewny	10%

Niewielka zawartość chloranu w masie obok mało aktywnej substancji, jaką jest chlorek amonowy, zapewnia małą wrażliwość tych mas na bodźce mechaniczne.

W niektórych masach dymnych obok chloranu odgrywają rolę utleniaczy również i azotany. Przykładem takiej masy jest masa o następującym składzie:

Chloran potasowy	20%
Azotan potasowy	10%
Naftalen	20%
Chlorek amonowy	40%
Węgiel drzewny	10%

Bilans tlenowy mas dymnych podobnych do masy Jerszowa jest wyraźnie ujemny i dlatego faza gazowa tworząca się przy paleniu zawiera znaczną ilość CO oraz łatwo zapalających się par naftalenu i antracenu. Masy tego rodzaju ładuje się w osłony posiadające oddzielne otwory gazowe, chroniące palącą się powierzchnię masy od przedostania się do niej tlenu powietrza (rys. 52).



Rys. 52. Otwarta i zamknięta świeca dymna

Niezależnie od podjętych środków ostrożności masy gazowe niekiedy dają wyfuknięcia przy paleniu. Wtedy zanika równomierność palenia, w otworze świecy (puszki) zjawia się płomień, ilość wydzielanego dymu zmniejsza się wybitnie, a dym nabiera szarego odcienia.

Dlatego do wyraźnie aktywnych mas dodaje się specjalnych substancji gaszących płomień.

Najlepszymi substancjami gaszącymi płomień są węglany (soda, kreda, węglan magnezowy), które przy rozkładzie wydzielają dwutlenek węgla. Dwutlenek węgla rozcieńcza w pewnym stopniu łatwe do zapalenia na powietrzu gazowe produkty reakcji.

Zależnie od własności masy dymnej zawartość w masie substancji gaszących płomień dochodzi w niektórych przypadkach nawet do 10—15%.

Drugi rodzaj mas dymów zasłonowych stanowią takie masy, w których substancje dymotwórcze otrzymuje się w wyniku reakcji palenia, na przykład:

$$CCl_4 + 2\ Zn = C + 2\ ZnCl_2.$$

Tworzący się tutaj dym jest zabarwiony na szaro, gdyż obok białych cząstek dymu zawiera on czarne cząstki węgla.

Chlorek cynkowy stanowi białe, nadzwyczaj higroskopijne kryształy o ciężarze właściwym 2,91 G/cm^3, temperaturze topnienia 365°C, temperaturze wrzenia 732°C. Na wilgotnym powietrzu chlorek cynkowy częściowo hydrolizuje.

Czterochlorek węgla stanowi bezbarwną, łatwo lotną ciecz o charakterystycznym zapachu: ciężar właściwy w temp. 0°C wynosi 1,63 G/cm^3, temperatura krzepnięcia —23°C, temperatura wrzenia +77°C. Czerochlorek węgla jest niepalny; niekiedy bywa używany jako środek gaśniczy.

Masy dymne omawianego typu, oprócz dwóch podstawowych składników — związku chloroorganicznego i proszku metalu — zawierają często szereg innych składników odgrywających rolę pomocniczą. Wszystkie masy, w skład których wchodzi CCl_4, zawierają również adsorbenty tej cieczy. Do pochłaniania czterochlorku węgla stosuje się najczęściej ziemię okrzemkową (podstawowa substancja SiO_2), tlenek cynkowy lub węglan magnezowy*. Oprócz tego do mas omawianego typu wprowadza się niekiedy dodatkowe utleniacze — $NaClO_3$ i $KClO_3$ oraz dodatkowe substancje dymotwórcze — NH_4Cl. Niżej podano skład jednej z takich mas:

Czterochlorek węgla	40%
Cynk	34%
Chloran sodowy	14%
Chlorek amonowy	9%
Ziemia okrzemkowa	3%

Jeżeli masa zawiera dodatkowy utleniacz — chloran, to dym uzyskuje się znacznie bielszy, gdyż chloran utlenia węgiel wydzielający się przy paleniu masy.

Niżej podano masę dymną składającą się wyłącznie ze stałych składników:

Sześciochloroetan	30%
Cynk	38%
Chloran potasowy	29%
Węgiel drzewny	3%

* J. Wejcer i G. Łuczinskij: *Chimia i fizyka maskirujuszczich dymow*, 1938, str. 159.

W czasie drugiej wojny światowej niemieckie świece dymne napełniano masą o składzie:

Sześciochloroetan	53%
Cynk	44%
Tlenek magnezowy	3%

Jedną z wad sześciochloroetanu jest jego znaczna lotność w temperaturze pokojowej, większa od lotności naftalenu. W temperaturze 60°C naftalen ma prężność pary równą 2 mm Hg, podczas gdy sześciochloroetan 6 mm Hg.

W tablicy 77 podano własności stałych związków chloroorganicznych.

Tablica 77

Związek chemiczny	Zawartość chloru %	Ciężar cząsteczkowy	Ciężar właściwy	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C
Sześciochloroetan C_2Cl_6	90	237	2,1	185	sublimuje energicznie w temp. topn.
Ośmiochloropropan C_3Cl_8	89	320	—	—	—
Sześciochlorobenzen C_6Cl_6	75	285	1,6	227	323
Pięciochlorobenzen C_6Cl_5H	71	250	1,8	86	277
Pięciochloroanilina $C_6Cl_5NH_2$	67	265	—	232	—
Ośmiochloronaftalen $C_{10}Cl_8$	70	404	—	203	—

Oprócz pyłu cynkowego w omawianych masach dymnych mogą być stosowane: proszek glinu, żelaza, krzemu lub wapnia.

Podczas palenia wymienionych mas tworzą się chlorki odpowiednich metali:

$$C_2Cl_6 + 2\,Al = 2\,C + 2\,AlCl_3,$$

$$C_2Cl_6 + 2\,Fe = 2\,C + 2\,FeCl_3.$$

Niżej podajemy składy mieszanin podwójnych — proszku metalu z sześciochloroetanem, obliczone na pełne utlenienie substancji palnej.

1.	Sześciochloroetan	54,7%	2.	Sześciochloroetan	81,4%
	Cynk	45,3%		Aluminium	18,6%
3.	Sześciochloroetan	76,5%	4.	Sześciochloroetan	67,9%
	Magnez	23,5%		Żelazo	32,1%

Mieszanina sześciochloroetanu z aluminium pali się nadzwyczaj żywo i dla uzyskania odpowiedniej prędkości palenia należy wprowadzić do tej mieszaniny znaczną ilość substancji takich, jak chlorek amonowy, węglany i inne. Podczas palenia się tych mas powstaje chlorek glinowy — substancja biała, łatwo sublimująca i nadzwyczaj higroskopijna.

Natomiast mieszanina sześciochloroetanu ze sproszkowanym żelazem pali się powoli, wydzielając brunatny dym chlorku żelazowego. Chlorek żelazowy $FeCl_3$ sublimuje już w temperaturze 250°C, a wrze z częściowym rozkładem w temperaturze 316°C. Na powietrzu wchłania chciwie wilgoć, tworząc $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Według literatury fachowej* mieszaniny podwójne CCl_4 lub C_2Cl_6 z magnezem lub aluminium, umieszczone w silnych osłonach i pobudzane impulsem wybuchowym (spłonka nr 8), mogą dawać wybuch; siła tego wybuchu jest jednak nieznaczna, zwłaszcza jeżeli uwzględni się, że w warunkach doświadczenia (tablica 78) wzięto dużą odważkę mieszaniny.

Tablica 78

Badanie mas dymnych w bloku Trauzla
(odważka masy — 20 g; zamiast przybitki piaskowej dano jako przybitkę cylinder ołowiany)

Nr	Skład masy %	Wydęcie bloku cm^3
1	CCl_4 — 76, Mg — 24	215
2	CCl_4 — 81, Al — 19	156
3	C_2Cl_6 — 81,5, Al — 18,5	64

Sześciochloroetan reagując z krzemkiem wapnia wytwarza łatwo lotny czterochlorek krzemowy $SiCl_4$, dający w wilgotnym powietrzu dym kwasu krzemowego.

Podajemy skład masy dymnej opartej na krzemku wapnia:

Sześciochloroetan	45%
Tlenek cynkowy	45%
Krzemek wapnia	10%**

* Lentze i Metz: *Wzrywczatyje swojstwa śmiesiej mietallow s sojedinienijami galogienow, Z. Schiess- u. Spr.* 27, 255, 1932.

** Patrz. A. Gillies: *Canad. Journ. Res.* **26 F**, 297—301, 1948.

Bibliografia

1. J. I. Wejcer i G. P. Łuczinskij: *Maskirujuszczije dymy*, Goschimizdat, Moskwa — Leningrad 1947.
2. W. P. Siwkow: *Primienienije dymowych zawies tankowymi podrazdielenijami*, Wojenizdat, Moskwa 1946.
3. *Nowyje idei w oblasti izuczenija aerozolej*. Sbornik statiej, Izd. AH SSSR, Moskwa — Leningrad 1938.
4. J. I. Wejcer i G. P. Łuczinskij: *Chimia i fizika maskirujuszczich dymow*, Oborongiz, Moskwa — Leningrad 1938.
5. J. N. Bezobrazow i A. W. Mołczanow: *Gieksachloran*, Goschimizdat, Moskwa 1949.
6. I. A. Fuks: *Uspiechi w izuczenji aerozolej i prakticzeskije dostiżenija w etoj oblasti. Uspiechi chimii*, 19, wyp. 2, 1950.
7. W. Gibbs: *Aerozoli*, Chimtiechizdat, Leningrad 1929.
8. I. B. Lewitin: *Widimost' i maskirowka korablej*, Wojenizdat, Moskwa 1949.

Rozdział XIX

MASY DYMÓW BARWNYCH

W technice wojskowej stosuje się masy dymów barwnych przede wszystkim do sygnalizacji dziennej. Dymy barwne są ponadto stosowane do wstrzeliwania się artylerii.

§ 1. SYGNALIZACJA ZA POMOCĄ DYMÓW BARWNYCH

Do sygnalizacji dziennej stosuje się przeważnie dymy w czterech barwach: czerwonej, żółtej, zielonej i niebieskiej.

Ponadto spotyka się wzmianki o możliwości stosowania czarnego dymu bądź jako piątego środka sygnalizacji dziennej, bądź też zamiast sygnału niebieskiego lub zielonego. Najtrudniej, zwłaszcza przy obserwacji z dalekiej odległości, odróżnia się dym zielony od niebieskiego.

Istotną wadą sygnalizacji dziennej za pomocą dymów jest zależność obserwowanej barwy dymów od warunków obserwacji.

Poniżej podano czynniki wpływające na wyniki obserwacji sygnałów dymnych:

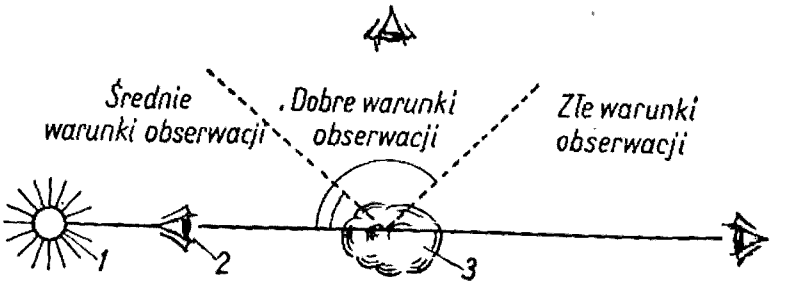
1. Kształt i rozmiary barwnego obłoku;
2. Jaskrawość i barwa tła, na którym występuje sygnał;
3. Wysokość słońca nad horyzontem i położenie obserwatora w stosunku do słońca i sygnału dymnego;
4. Prędkość wiatru;
5. Opady atmosferyczne (śnieg, deszcz, mgła).

Najlepszą widoczność sygnału i najlepszą odróżnialność barw osiąga się w jasną letnią pogodę przy prędkości wiatru nie większej niż 2—3 m/sek.

Już przy prędkości wiatru 6 m/sek obłok dymu zostaje szybko rozproszony. Najgorzej odróżnia się barwę wówczas, gdy obłok znajduje się na prostej łączącej słońce z obserwatorem (rys. 53); obłoki obserwowane w takich warunkach wydają się często bezbarwne. Gdy słońce znajduje się za plecami obserwatora, dym przybiera ciemny odcień. Najlepsze warunki dla obserwacji barwy dymu istnieją wtedy, gdy kąt między linią łączącą słońce

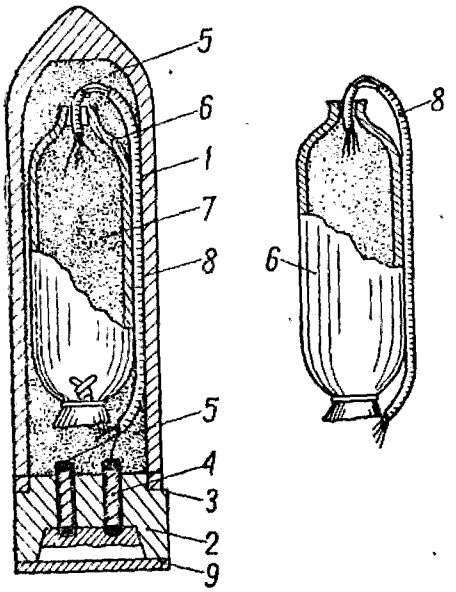
z obłokiem a linią łączącą obserwatora z obłokiem jest zawarty w granicach od 45 do 135°.

Trwałość obłoku w powietrzu zależy przede wszystkim od jego kształtów i wielkości.



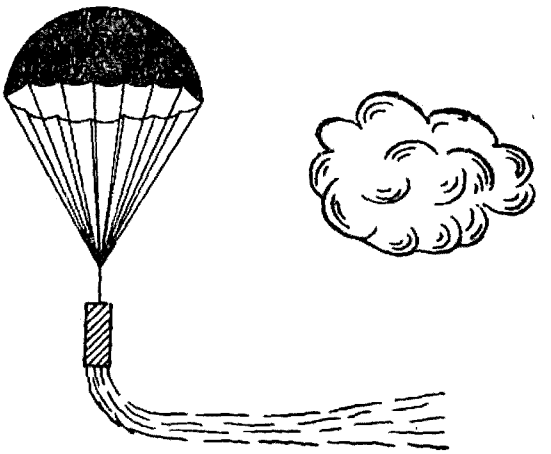
Rys. 53. Różne warunki obserwacji dymów barwnych:
1 — słońce; 2 — oko; 3 — obłok dymny

Sygnały dymne ze spadochronem dają wstęgę dymu barwnego. Wstęga ta szybko zostaje rozproszona przez prądy powietrzne, jednak z puszki z masą dymną wydzielają się wciąż nowe porcje dymu.



Rys. 54. Sygnalizacyjny granat karabinowy używany do działań dziennych:
1 — koszulka granatu, 2 — kartonowy korek denny; 3 — występ prowadzący; 4 — opóźniacz; 5 — ładunek wyrzucający; 6 — woreczek; 7 — ładunek dymny; 8 — przewód ze stopinami; 9 — krążek uszczelniający

W sygnałach dymnych bez spadochronu należy wytworzyć dym niemal momentalnie — wtedy w powietrzu powstaje zwarty obłok dymu, który w zależności od ilości masy dymnej i warunków meteorologicznych może być wyraźnie obserwowany w ciągu kilkudziesięciu sekund, a nawet kilku minut.



Rys. 55. Sygnały dymne ze spadochronem i bez spadochronu

§ 2. SPOSOBY OTRZYMYWANIA DYMÓW BARWNYCH

Barwne dymy mogą być otrzymywane metodą rozpraszania i metodą kondensacji.

Metodę rozpraszania realizuje się przez rozpylenie za pomocą wybuchu drobno zmielonych pigmentów mineralnych.

Odpowiednimi do tego celu pigmentami bywają zazwyczaj minia, cynober, ultramaryna.

Jednak praktyka wykazała, że w celu otrzymania wyraźnych i dość trwałych dymów należy użyć dość znacznych ilości pigmentów (1—2 kg).

Zauważono również, że barwny dym uzyskany przez rozpylenie mechaniczne bardzo szybko zostaje rozproszony i szybko osiada — a to dlatego, że cząstki jego mają bardzo duże wymiary (rzędu $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ cm).

Otrzymywanie dymów metodą kondensacji za pomocą reakcji chemicznych, przebiegających między substancjami nieorganicznymi, nie dało również dobrych rezultatów.

Stosunkowo niezłe wyniki uzyskano jedynie w przypadku dymów czarnych, których masy zawierały związki chloroorganiczne i metale, a obok nich znaczną ilość węglowodorów aromatycznych — na przykład:

1.	Sześciochloroetan	60%	2.	Sześciochloroetan	59%
	Magnez	19%		Magnez	18%
	Naftalen	21%		Antracen	23%

Według danych z literatury masa 1 pali się z prędkością 4 mm/sek, daje przy tym gęsty czarny dym; masa ta jest wrażliwa na uderzenie. Wadą jej jest szybkie ulatnianie się sześciochloroetanu i naftalenu oraz niska temperatura topnienia mieszaniny sześciochloroetanu z naftalenem. Mieszanina 8 części naftalenu z 20 częściami sześciochloroetanu topi się w temperaturze 53°C. Dlatego korzystna jest zamiana naftalenu przez antracen (masa 2).

Masy te powinny spalać się przy swobodnym dostępie powietrza, gdyż w przeciwnym razie naftalen lub antracen sublimują zamiast spalać się, a dym staje się szary zamiast czarnego.

Oto reakcja palenia mieszaniny 1 (spalanie przy wolnym dostępie powietrza):

$$C_2Cl_6 + 3\,Mg + 0{,}65\,C_{10}H_8 + 1{,}31\,O_2\ (\text{tlen powietrza}) = \\ = 3\,MgCl_2 + 2{,}6\,H_2O + 8{,}5\,C.$$

W reakcji tej węgiel może częściowo utleniać się tlenem powietrza.

Poniżej podano przykłady mas dymu czarnego nie zawierających związków chloroorganicznych:

1.	Chloran potasowy	45%	2.	Chloran potasowy	55%
	Naftalen	40%		Antracen	45%
	Węgiel drzewny	15%			

Powyższe mieszaniny mas dymu czarnego, zbliżone pod względem składu do składu mas dymów białych, odznaczają się brakiem chlorku amonowego (obecnego w masach dymów białych) i dużą zawartością chloranu potasowego; dlatego znacznie zostaje podniesiona temperatura palenia masy, naftalen już nie sublimuje, lecz spala się niecałkowicie, wydzielając dużą ilość sadzy.

Spośród mas dymów barwnych opartych na związkach nieorganicznych zasługuje na uwagę jedynie niżej podana masa dymu żółtego o składzie:

Azotan potasowy	30%
Siarka	15%
Realgar (As_2S_2)	55%

Podczas palenia tej mieszaniny wydziela się żółty dym trójsiarczku arsenu — As_2S_3; na powietrzu dym ten wyraźnie blednie, gdyż zachodzi częściowe utlenienie trójsiarczku na trójtlenek arsenu — As_2O_3. Aby uniknąć spalenia trójsiarczku arsenu, należy zabezpieczyć palącą się mieszaninę przed dostępem tlenu powietrza.

Najlepsze dymy sygnalizacyjne wszystkich barw (czerwonej, żółtej, zielonej, niebieskiej) uzyskano na drodze sublimacji barwników organicznych.

Masy zawierające utleniacz, substancję palną i barwnik organiczny pod wpływem ciepła reakcji palenia odparowują barwnik, który wraz z innymi produktami gazowymi reakcji zostaje wyrzucony w powietrze; w powietrzu następuje kondensacja par barwnika i tworzenie się dymu barwnego.

Niżej podano przykład masy dymu niebieskiego:

Chloran potasowy	35%
Laktoza	25%
Indygo (syntetyczne)	40%

§ 3. BARWNIKI STOSOWANE W DYMACH SYGNALIZACYJNYCH

Barwniki stosowane w masach dymów sygnalizacyjnych powinny spełniać poniższe wymagania:

1. Powinny szybko sublimować już w temp. 400—500°C.

2. Rozkład barwnika podczas sublimacji powinien być minimalny.

3. Dym, utworzony podczas kondensacji w powietrzu par barwnika, powinien mieć wyraźną barwę i powinien być dostatecznie trwały w powietrzu.

Szybkość sublimacji barwnika zależy przede wszystkim od prężności jego pary w wysokich temperaturach. Niżej podano prężności par niektórych barwników w temperaturze 260°C.*

Indygo syntetyczne	0,07 mm Hg
Auramina	2,0 mm Hg
Czerwień paranitroanilinowa	4,1 mm Hg
Paranitroanilina	86,8 mm Hg

Oczywiście w tych samych warunkach najłatwiej będzie parowała paranitroanilina, a najtrudniej indygo.

Jest rzeczą jasną, że szybkość parowania zależy również od ciepła właściwego i od ukrytego ciepła parowania barwników. Barwnik tym szybciej paruje, im mniej ciepła zużywa się na przejście w stan pary (tablica 79).

Tablica 79

Barwnik	Ciepło parowania	
	kcal/mol	cal/g
Indygo	21,2	80
Auramina	26,8	110
Czerwień paranitroanilinowa	21,5	73
Paranitroanilina	25,3	180

Średnie ciepło właściwe większości stosowanych barwników waha się w granicach temperatur 20—200°C od 0,3 do 0,4 cal/g°C.

Szybkie parowanie barwnika jest dlatego ważne, że przy dłuższym działaniu wysokiej temperatury — barwnik rozkłada się.

Literatura techniczna nie podaje ilościowych metod oznaczania stałości termicznej barwników (w temperaturach rzędu 400°C i wyżej).

Metoda jakościowego oznaczania stałości termicznej barwników i ich zdolności do tworzenia barwnych par polega na tym, że bierze się szczyptę barwnika na koniec noża i wrzuca ją do tygla porcelanowego ogrzanego do temperatury 400—600°C. Jeśli barw-

* Dane te uzyskał autor na drodze doświadczalnej.

nik tworzy w tych warunkach barwne pary, to znaczy, że jest on stały termicznie i że warto prowadzić jego dalszą ocenę przydatności do mas pirotechnicznych. Jeśli natomiast barwnik topnieje na długo przed pojawieniem się barwnego dymu lub też pęcznieje i rozkłada się z wydzieleniem dymu bezbarwnego lub brudnoszarego, to z pewnością nie nadaje się on do dymów sygnalizacyjnych.

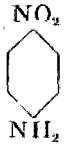
Przy pomocy opisanej próby, jak również przez bezpośrednią ocenę w masach pirotechnicznych ustalono, że spośród szeregu barwników organicznych najbardziej stałymi są te, które mają prostą budowę.

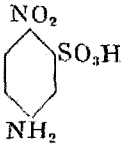
Ponadto ustalono, że obecność w barwnikach niektórych grup może stać się przyczyną nieobecności barwnych par przy ogrzewaniu.

Spośród takich grup wymienić należy przede wszystkim:

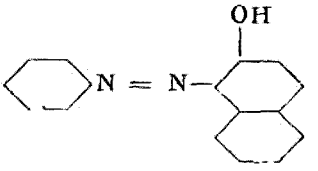
1. Sulfonowe w rodzaju R—SO_3H lub R—SO_3Na albo R—SO_3K.

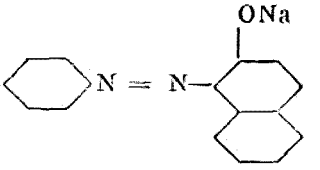
Na przykład nitroanilina (I) paruje już przy słabym nagrzewaniu i tworzy żółte pary, a sulfonitroanilina (II) nie daje barwnych par nawet przy silnym ogrzewaniu; długie ogrzewanie w bardzo wysokiej temperaturze prowadzi jedynie do rozkładu.

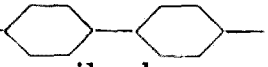
I 

II 

2. Grupy R—O—Me (Me-metal) — na przykład benzenoazobetanaftol (III) łatwo paruje w stosunkowo niewysokich temperaturach (250—300°C) dając pary oranżowoczerwone, a sól sodowa tego związku (IV) nie daje barwnych par nawet przy ogrzewaniu do stosunkowo wysokich temperatur.

III 

IV 

3. Grupy benzydynowe = N —  — N = barwników azowych — na przykład żółty barwnik chryzamina G, w którym znajdują się dwie grupy kwasu salicylowego sprzężone z dwukrotnie dwuazowaną benzydyną, nie daje barwnych par przy ogrzewaniu.

Również barwniki siarkowe nie dają barwnych par, a więc nie są odpowiednie jako substancje dymotwórcze.

Natomiast jednonitroaminy (półprodukty), barwniki azowe, dwufenylometanowe, trójfenylometanowe, tiazynowe i antrachinonowe są często stosowane jako barwne substancje dymotwórcze.

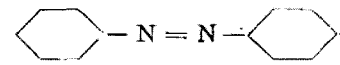
Związki jednonitroaminowe. Przy odparowaniu najprostszych nitrozwiązków można otrzymać jedynie dymy żółte. A ponieważ wielonitrozwiązki posiadają najczęściej silne własności wybuchowe, przeto dla uzyskania dymów żółtych wykorzystuje się zwykle jedynie jednonitrozwiązki. Żółty dym dobrej jakości można otrzymać przy odparowywaniu nitroanilin i nitrotoluidyn.

Wadą tych związków jest ich znaczna lotność już w temperaturze pokojowej oraz zdolność do samozapalania przy ogrzewaniu.

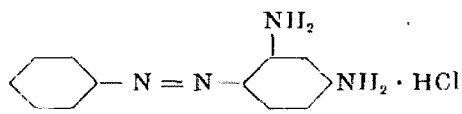
Przedstawiciel tej grupy barwników, p-nitroanilina NO_2-C_6H_4-NH_2, stanowi żółte kryształy o dobrej rozpuszczalności w wodzie, o ciężarze właściwym 1,42 G/cm^3, temperaturze topnienia 147°C; paranitroanilina sublimuje intensywnie już w temperaturze 200°C; w temperaturze 420°C sama zapala się.

Barwniki azowe wykorzystuje się dotąd jedynie do otrzymywania dymów żółtych i czerwonych. Najczęściej stosuje się proste związki stałe termicznie zawierające jedną jedynie grupę azową.*

Przy sprzęganiu dwuazowanej aniliny z pochodnymi benzenu (aniliną, fenylodwuaminami, kwasem salicylowym) uzyskuje się barwniki wyłącznie żółte lub brązowe. Spośród nich do uzyskania żółtego dymu może być użyty aminoazobenzen i inne.

Aminoazobenzen  stanowi niemal nierozpuszczalne w wodzie żółte kryształy lub brązowy proszek o temperaturze topnienia wynoszącej 127°C.

Brązowy dym można uzyskać przez odparowanie chryzoidyny (zasady lub chlorowodorku):



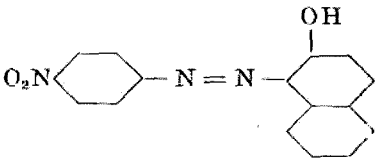
Chryzoidyna — zasada — ma temperaturę topnienia 117°C, ciężar właściwy około 1,4 G/cm^3; w wodzie jest nierozpuszczalna; sól kwasu solnego rozpuszcza się w wodzie, daje brązowe kryształy o żółtym połysku.

Przy sprzęganiu dwuazowanej aniliny lub naftyloaminy z pochodnymi naftalenu (z α i β-naftolem lub naftyloaminami) otrzymuje się barwniki czerwone, oranżowe lub bordo. Wiele z nich może być wykorzystanych do uzyskiwania barwnych dymów.

---

* Jedną z ważnych zalet tych barwników jest łatwość ich wyrobu.

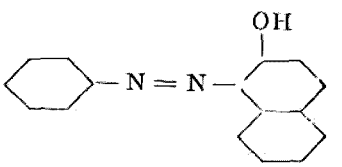
Na przykład przy sprzęganiu dwuazowanej p-nitroaniliny z β-naftolem otrzymuje się czerwień paranitroanilinową



Barwnik ten jest to proszek jasnoczerwony, nierozpuszczalny w wodzie, słabo rozpuszczalny w alkoholu; temperatura topnienia wynosi 249°C.

Dobry czerwony dym uzyskuje się przez odparowanie barwnika ortometoksyfenyloazo-β-naftolu.

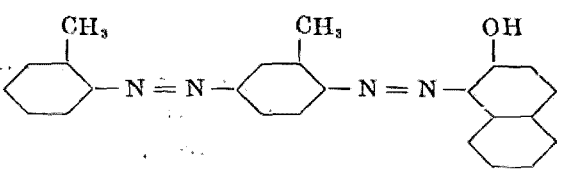
Sudan I otrzymuje się przez sprzężenie dwuazowanej aniliny z β-naftolem:



Sudan I jest to krystaliczny, oranżowoczerwony proszek dający przy nagrzewaniu do temperatury 200°C pary oranżowoczerwone. W celu nadania dymowi bardziej jaskrawego odcienia wprowadza się do masy dodatkowo rodaminę B (obok sudanu). Sudan I nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Temperatura topnienia chemicznie czystego produktu wynosi 131°C. Produkt techniczny topi się w temp. 124—127°C.

Dym dobrej jakości może być otrzymany również przy stosowaniu produktów sprzęgania dwuazowanej ortoaniliny, α- lub β-naftyloaminy z β-naftolem.

Spośród barwników mających dwie grupy azowe zadowalające rezultaty daje sudan IV, tworzący przy odparowaniu malinowoczerwone pary:



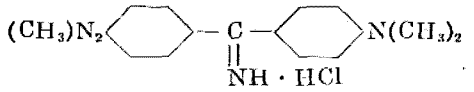
Sudan IV nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w alkoholu, eterze i benzynie.

Barwniki o budowie:

benzen—N=N—naftalen—N=N—naftalen

mogą przy ogrzewaniu dawać pary czarnego lub niebieskiego koloru. Jednak stałość termiczna takich barwników jest niewielka.

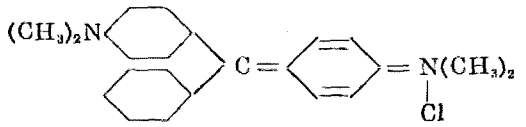
Barwniki dwufenylometanowe. Praktyczne zastosowanie do otrzymywania dymów barwnych znalazł jedynie jeden przedstawiciel tej klasy barwników, a mianowicie Auramina O:



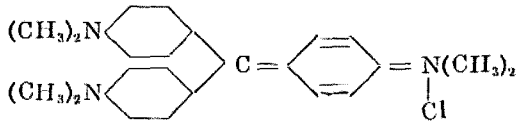
Chlorowodorek auraminy tworzy złocistożółte płatki o ciężarze właściwym około 1,3 G/cm^3, rozpuszczalne w wodzie; produkt techniczny ma często odcień żółtozielonkawy, temperatura topnienia wynosi 216—218°C.

Auramina przy ogrzewaniu daje jasnożółte pary z wyraźnym odcieniem zielonkawym; w celu poprawienia barwy (usunięcia zielonkawego odcienia) do auraminy dodaje się chryzoidyny w ilości 1/3 ciężaru auraminy. Sama zasada jest w wodzie nierozpuszczalna; temperatura topnienia wynosi 136°C.

Barwniki trójfenylometanowe. Według danych z literatury zielony dym można otrzymać przez odparowanie mieszaniny auraminy z zielenią malachitową:

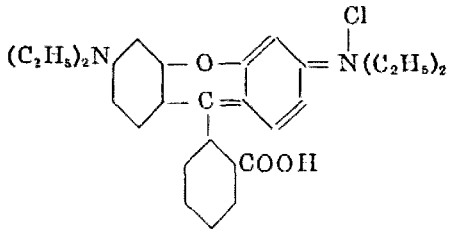


Niebieskofioletowy dym niezłej jakości można uzyskać przez odparowanie fioletu krystalicznego (fioletu metylowego):



Dodać należy, że te pochodne fuksynoiminy w obecności chloranu potasowego łatwo się utleniają i tracą wtedy swoją barwę.

Znacznie mniej wrażliwe na utlenianie są barwniki rodaminowe.



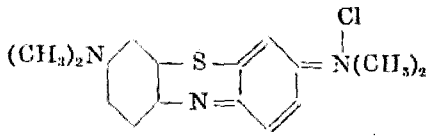
Rodamina B

Rodamina B daje przy odparowaniu dobry czerwonomalinowy dym o dostatecznie intensywnym zabarwieniu nawet przy małym

stężeniu wagowym aerozolu. Techniczna rodamina topi się w temperaturze 172—173°C; stanowi ona czerwone kryształy lub ciemnozielony proszek o ciężarze właściwym około 1,3 G/cm^3; rozpuszcza się dobrze w wodzie i alkoholu.

Roztwór wodny chlorowodorku rodaminy B ma wyraźnie kwaśną reakcję; rozcieńczone roztwory tego barwnika wyraźnie fluoryzują.

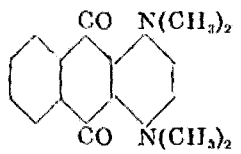
Barwniki tiazynowe. Błękit metylenowy stosuje się do wytwarzania dymu niebieskiego. Należy zauważyć, że dobry ciemnoniebieski dym można otrzymać jedynie przy szybkim odparowywaniu barwnika.



Barwnik techniczny otrzymuje się albo w postaci chlorowodorku lub w postaci soli podwójnej $2C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ czerwonobrązowego proszku, łatwo rozpuszczalnego w wodzie. Roztwór wodny błękitu metylenowego daje reakcję kwaśną. Utworzona sól podwójna z chlorkiem cynku ma podwyższoną stałość termiczną w granicach temperatur od 100 do 150°C.

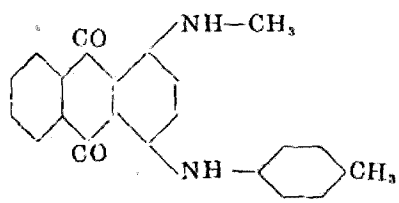
Podobne własności mają inne barwniki tej grupy, jak błękit tioninowy, błękit nowometylenowy, dające przy szybkim odparowaniu dym niebieski.

Barwniki antrachinonowe. Według danych z literatury* 1,4 dwumetyloantrachinon ($C_{18}H_{18}N_2O_2$)



daje przy odparowaniu dobry dym niebieski.

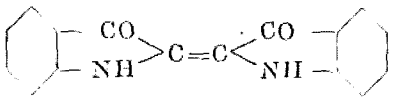
Do barwników antrachinonowych należy również Sudan niebieski G, tj. 1-metyloamino-4-paratoluiloantrachinon:



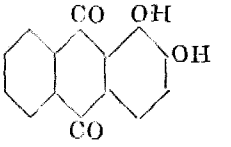
* *Chem. Eng. News*, **22**, 1990, 1944 r.

Stosowano go w niemieckich dymach niebieskich. 1-metyloaminoantrachinon wykorzystywano do otrzymywania dymów czerwonych.

Oprócz podanych wyżej barwników mogą być jeszcze stosowane: do otrzymywania dymu niebieskiego — indygo, do żółtego — alizaryna.



Indygo



alizaryna — $C_{14}H_8O_4$

§ 4. MASY DYMÓW BARWNYCH

W celu otrzymania barwnych dymów sygnalizacyjnych barwniki odparowuje się kosztem ciepła wydzielanego przy paleniu się tak zwanej „mieszaniny termicznej", która składa się z utleniacza i substancji palnej.

Mieszanina termiczna powinna wydzielać tyle ciepła, aby odparować barwnik, przy czym temperatura palenia powinna być na tyle niska, aby nie wywoływała rozkładu barwnika.

Ponadto mieszanina termiczna powinna wydzielać znaczną ilość gazów, które by sprzyjały szybkiemu usunięciu par barwnika ze strefy reakcji. Właśnie dlatego proszki metali nie mogą być używane jako substancja palna mas dymów barwnych.

W praktyce jako substancje palne mas dymów sygnalizacyjnych stosuje się przede wszystkim węglowodany, gdyż one właśnie przy paleniu wydzielają znaczną ilość gazów i dają nieznaczną ilość ciepła (tablica 80).

Tablica 80

Efekt cieplny reakcji palenia i objętość właściwa gazowych produktów reakcji mieszanin podwójnych

Nr	Reakcja palenia mieszaniny	Zawartość substancji palnej w mieszaninie %	Efekt cieplny kcal/g	Objętość właściwa gazów poreakcyjnych
1	$2\,KClO_3 + 3\,C = 2\,KCl + 3\,CO_2$	13,0	1,11	239
2	$KClO_3 + 3\,C = KCl + 3\,CO$	22,7	0,59	429
3	$8\,KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = 8KCl + 12\,CO_2 + 12\,H_2O$	26,9	1,06	401
4	$4\,KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = 4\,KCl + 12\,CO + 12\,H_2O$	42,3	0,63	632

Z powyższej tablicy widać, że mieszaniny 1 i 3 wydzielają przy paleniu nadmierną ilość ciepła; najlepsze wskaźniki ma mieszanina 4, gdzie laktoza spala się jedynie do tlenku węgla. Doświadczenie wykazuje, że użycie mieszanin termicznych obliczonych na niepełne utlenienie substancji palnej daje możność uzyskania dymu dobrej jakości.

Spośród węglowodanów w masach dymów barwnych stosuje się laktozę, cukier trzcinowy, skrobię, opiłki drzewne.

Utleniacz stanowi przede wszystkim chloran potasowy, znacznie rzadziej stosuje się nadchloran potasowy lub azotany potasowy i sodowy.

Oto przykład masy nadchloranowej, polecanej przez A. Clarka:

Nadchloran potasowy	25%
Siarczek antymonu	20%
Rodamina	50%
Guma arabska	5%

Użycie azotanów prowadzi zwykle do otrzymania dymów nieodpowiedniej jakości. Niezłe wyniki daje użycie nadmanganianu potasowego w masach dymów sygnalizacyjnych, jednak praktycznie stosowanie mas dymnych opartych na nadmanganianie jest mało celowe.

Ilość barwnika w masach dymów barwnych waha się od 40 do 60% w zależności od natury chemicznej samego barwnika i od wymaganej prędkości palenia masy.

Wolno paląca się masa dymu czerwonego, zawierająca 60% czerwieni paranitroanilinowej, może być obliczona następująco (dane liczbowe wzięto z tablicy 80):

Chloran potasowy	$0{,}40 \cdot 57{,}7 =$	23,1%
Laktoza	$0{,}40 \cdot 42{,}3 =$	16,9%
Czerwień paranitroanilinowa		60 %

Szybko paląca się masa dymu żółtego, zawierająca 40% aminoazobenzenu, będzie miała skład:

Chloran potasowy	$0{,}60 \cdot 57{,}7 =$	34,6%
Laktoza	$0{,}60 \cdot 42{,}3 =$	25,4%
Aminoazobenzen		40 %

W niektórych przypadkach do mas wprowadza się pewną ilość substancji zapobiegających zapaleniu się par barwnika. Takie substancje otrzymały nazwę substancji gaszących płomień (np. $NaHCO_3$). Rola substancji gaszącej płomień sprowadza się do obniżenia temperatury masy i do utworzenia gazu obojętnego (CO_2), którego obecność zmniejsza kontakt par barwnika z powietrzem.

Skład mas dymów barwnych nie zawierających substancji gaszących płomień jest w przybliżeniu następujący:

Chloran potasowy	30 ±10%
Węglowodan	20 ± 5%
Barwnik	50 ± 5%
Lepiszcze	0 — 5%

Wprowadzenie lepiszcza jest konieczne jedynie w tym przypadku, gdy masę granuluje się. Operacja granulowania bywa czasem przeprowadzana po to, aby zwiększyć powierzchnię masy, a tym samym skrócić czas wytwarzania się dymu.

Ponadto granulowanie masy pozwala na uzyskanie lepszej barwy dymu, gdyż pary barwnika zostają łatwiej usunięte ze strefy reakcji i nie przechodzą przez gorący, zwarty żużel. Średnica granulek w masach chloranowych wynosi 2 do 5 mm.

Masy dymów sygnalizacyjnych powinny spalać się bez dostępu powietrza. Umieszcza się je w porowatych woreczkach lub puszkach blaszanych albo kartonowych, zaopatrzonych w szereg otworów do przepuszczania dymu. Przy dostępie powietrza znacznie wzrasta temperatura reakcji, gdyż dopala się tlenek węgla: $2\ CO + O_2 = 2\ CO_2 + 140$ kcal i tworzy się płomień spalający pary barwnika.

Ale nawet i wtedy, gdy nie ma płomienia, następuje częściowy rozkład barwnika. Ilość dymu powstająca przy paleniu mas chloranowych wynosi 30—70% pierwotnej masy barwnika, a sam dym zawiera jedynie 60—80% barwnika (pozostałe 20—40% stanowią żywice będące produktem rozkładu barwnika).

Jak widać z tablicy 81, dym zielony otrzymuje się przy jednoczesnym odparowaniu żółtego i niebieskiego barwnika. W literaturze nie podano dotychczas samodzielnego barwnika zielonego, który by przy odparowaniu dawał zielony dym dobrej jakości. Niżej podano skład masy dymnej opartej na azotanie:

Azotan sodowy	25%
Opiłki drzewne	35%
Rodamina	40%

Istotną wadę tej masy stanowi jej higroskopijność.

W masach artyleryjskich pocisków wskaźnikowych stosuje się mieszaniny barwników organicznych z materiałami wybuchowymi. Na przykład, czeski patent nr 46 542, 1934 wskazuje, że w celu uzyskania barwnego dymu może być użyta mieszanina amonalu z drobno zmielonym barwnikiem (czerwienią paranitroanilinową lub indygo). Przy dostatecznie dobrym zmieleniu składników i ich równomiernym zmieszaniu, w czasie wybuchu będzie

Tablica 81

Skład mas chloranowych barwnych dymów sygnalizacyjnych

Składniki masy	Barwa dymu								
	czerwona		żółta		zielona		niebieska		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Chloran potasowy	30	35	30	34	34	35	25	35	30
Laktoza	—	25	20	25	25	25	25	5	20
Cukier trzcinowy	28	—	—	—	—	—	—	—	—
Czerwień para-nitroanilinowa	31	—	—	—	—	—	—	—	—
Rodamina B	11	40	—	—	—	—	—	—	—
Auramina	—	—	40	41	27	12	—	—	—
Chryzoidyna	—	—	10	—	—	—	—	—	—
Błękit metylenowy	—	—	—	—	—	—	—	60	—
Indygo	—	—	—	—	14	28	—	—	—
1,4-dwumetylo-aminoantra-chinon	—	—	—	—	—	—	50	—	—
Sudan niebieski G	—	—	—	—	—	—	—	—	50

parował barwnik organiczny, tworząc barwny dym. Niemieckie pociski wskaźnikowe (1941—1945 r.) były napełniane mieszaninami silnych materiałów wybuchowych (pentrytem, heksogenem) z barwnikami azowymi. Zawartość barwnika w tych mieszaninach wahała się od 55 do 65%.

§ 5. METODY BADANIA MAS DYMÓW BARWNYCH

Specjalne badania mas dymów barwnych polegają na ocenie własności dymu tworzącego się podczas palenia. Najczęściej prowadzi się następujące specjalne oznaczenia:

1. Oznaczenie całkowitej ilości dymu otrzymanego przy paleniu 1 g masy dymnej.

2. Oznaczenie trwałości dymu w powietrzu oraz oznaczenie wymiarów cząstek dymu.

3. Oznaczenie barwności dymu.

Badania te prowadzi się w komorze dymnej, takiej samej, jaka jest używana przy badaniu dymów zasłonowych.

Oznaczenie ogólnej ilości dymu, tworzącego się przy spalaniu masy dymnej w komorze, przeprowadza się przez ważenie przed próbą i po próbie szklanych płytek (9 × 12 cm), umieszczonych na dnie i na bocznych ścianach komory.

Stałość dymu barwnego w powietrzu można oznaczać jedną z metod przyjętych przy badaniu trwałości aerozoli.

Barwność dymu można określać jedną z metod przyjętych przy oznaczaniu barwy tkanin i w ogóle wszystkich zabarwionych materiałów. Oczywiście barwę oznacza się tutaj w świetle odbitym, która to właśnie ocena najbardziej nas interesuje.

S. Rubanowicz oznaczając charakterystyki barwy dymów sygnalizacyjnych w świetle odbitym na spektrofotometrze Pulfricha uzyskał wyniki podane w tablicy 82.

Tablica 82

Charakterystyka barwy dymów

Skład masy dymnej w %	Barwny ton w mμ	Czystość barwy *p* w %	Jaskrawość względna dymu
Chloran potasowy—40, auramina—14, węglowodany—20	584	75	12,6
Chloran potasowy—40, sudan I—20, rodamina—20, węglowodany—20	600	54	8,9
Chloran potasowy—40, szczawian amonowy—7, błękit metylenowy—40, węglowodany—13	487	11	14,1

Oznaczanie barwy dymu w świetle przechodzącym nie przedstawia dla pirotechników żadnej wartości i nie pozwala sądzić o jakości otrzymanego dymu.

Bibliografia

1. N. I. Amiantow: *Chimija i tiechnologija poluproduktow i krasitielej*, Goschimizdat, Moskwa — Leningrad 1947.
2. I. A. Kogan: *Chimija krasitielej (sintieticzeskich)*, ONTI, Moskwa 1938.
3. *Sprawocznik chimika:* t. III, 1952, 1018—1132, ONTI, Moskwa.
4. R. Wicinger: *Organiczeskije krasitieli*, ONTI, Leningrad 1936.
5. Schultz: *Farbstofftabellen*, Berlin 1931.
6. Rowe: *Colour Index*, London 1924.
7. *„Barwne dymy": Chem. Eng. News*, **22**, 1990—91 i 2056, 1944.
8. W. Kiffer i M. Resko: *Barwne dymy sygnalizacyjne*, *J. Chem. Educ.*, **22**, nr 8, 385—86, 1945.
9. J. Goldenson, C. Danner: *Chem. Eng. News*, **26**, 1976—78, 1948.

Rozdział XX

MASY PODPAŁOWE

§ 1. ROLA MAS PODPAŁOWYCH I STAWIANE IM WYMAGANIA

Masy podpałowe używane są do zapalania zasadniczych mas pirotechnicznych (oświetlających, dymnych i in.).* Działanie ich polega na ogrzaniu części masy zasadniczej do temperatury zapłonu.

Stąd wniosek, że im wyższa jest temperatura zapłonu masy zasadniczej, tym „silniejsza" powinna być masa podpałowa.

Masy zasadnicze o temperaturze zapłonu poniżej 500—600°C zapalają się łatwo.

Masy zasadnicze o temperaturze zapłonu ponad 1000°C zapalają się z wielkim trudem. Do zapalenia takich mas (na przykład termitów), zwłaszcza gdy są one w stanie zaprasowanym, należy dobrać specjalne masy podpałowe i pośrednie.

Masom podpałowym stawia się następujące wymagania:

1. Aby łatwo zapalały się od stosunkowo niewielkiego impulsu cieplnego; temperatura wyfuknięcia masy podpałowej powinna być poniżej 500°C.

2. Temperatura palenia masy podpałowej powinna być o parę set stopni wyższa niż temperatura wyfuknięcia podpalanej masy zasadniczej.

Ponadto w pewnych przypadkach wymaga się, aby masa podpałowa dała mało światła podczas palenia i by przez to nie demaskowała stanowiska bojowego.

Niekiedy wymaga się również, aby masy podpałowe wydzielały przy paleniu minimalną ilość gazów; takie masy podpałowe nazwano niezbyt dokładnie „bezgazowymi" masami podpałowymi.

---

* Masy zapłonowe zawierające materiały wybuchowe inicjujące i stosowane do elaboracji spłonek zapalających nie są tutaj rozpatrywane. O masach tego rodzaju patrz książki P. Bubnowa i I. Suchowa: *Sriedstwa inicjirowanja*, Oborongiz, 1945; P. Karpowa: *Sriedstwa inicjirowanja*. Oborongiz, 1945.

Działanie zapalające mas podpałowych jest uwarunkowane przede wszystkim tą ilością ciepła, która bywa przekazywana przez gorący żużel tworzący się podczas palenia. Stąd wniosek, że działanie zapalające masy podpałowej będzie tym silniejsze, im jest wyższa temperatura palenia i im więcej żużla pozostanie na powierzchni podpalanej masy zasadniczej.

Jeżeli powstały żużel jest w stanie ciekłym, to powierzchnia jego zetknięcia z podpalaną masą zasadniczą będzie większa niż w przypadku żużla stałego, a zatem większa będzie również ilość przekazywanego w jednostce czasu ciepła.

Ponadto doświadczalnie ustalono, że najlepsze działanie zapalające wykazują wolno palące się masy podpałowe, zostawiające dość czasu na przekazanie ciepła. Dlatego też w środkach pirotechnicznych stosuje się masy podpałowe niemal zawsze w postaci zaprasowanej.

§ 2. SKŁAD MAS PODPAŁOWYCH

Przy układaniu składu mas podpałowych powinny być użyte wyłącznie utleniacze, które łatwo i przy stosunkowo niskiej temperaturze oddają swój tlen oraz łatwo utleniają substancje palne.

Istnieje wiele utleniaczy łatwo oddających swój tlen. Do nich należą nadmanganiany, chlorany, azotany i inne. Biorąc jednak pod uwagę wymaganie małej wrażliwości na bodźce mechaniczne, stosuje się azotan potasowy częściej od innych utleniaczy.

Jako łatwo utleniające się substancje palne używane są węgiel drzewny, iditol, siarczek antymonu i inne.

W celu zapalania mas łatwo zapalnych, takich jak chloranowe masy dymów sygnalizacyjnych, wystarcza używanie mas podpałowych o składzie zbliżonym do składu prochu czarnego, na przykład:

1. Azotan potasowy	63%	2. Azotan potasowy	55%
Siarka	15%	Siarka	19%
Siarczek antymonu	11%	Siarczek antymonu	10%
Mączka prochowa	11%	Realgar	10%
		Dekstryna	6%

Równą tym masom siłę zapalającą posiada masa wskazana przez I. Bystrowa* o składzie:

Azotan potasowy	75%
Węgiel drzewny	15%
Iditol	10%

* I. Bystrow: *Kratkij kurs pirotiechnii*, Oborongiz, 1940.

Nieco bardziej intensywne działanie zapalające okazuje masa stosowana dawniej do zapalania mas oświetlających w bombach lotniczych o składzie:

Azotan barowy	44%
Azotan potasowy	34%
Siarka	11%
Szelak	11%

W celu wzmocnienia działania zapalającego mas podpałowych dodaje się do nich sproszkowanego magnezu, który zostawia po spaleniu stały żużel tlenku magnezowego.

I. Bystrow wskazuje, że do zapalania wielu mas oświetlających można stosować masę o składzie:

Azotan potasowy	75%
Magnez	15%
Iditol	10%

W Niemczech do zapalania mas oświetlających stosowano niegdyś następującą masę:

Azotan barowy	30%
Azotan potasowy	30%
Magnez	26%
Węgiel drzewny (60% C)	13%
Szelak	1%

Do zapalania mas, zawierających aluminium jako podstawową substancję palną i mających wysoką temperaturę zapłonu, należy stosować masy podpałowe z dodatkiem 15—20% proszku magnezowego.

W masach podpałowych do mas smugowych jako podstawowy utleniacz stosuje się nadtlenek barowy.

Nadtlenek barowy BaO_2 oddaje swój tlen w temperaturze wyższej niż azotan potasu, ale za to proces jego rozkładu wymaga zużycia niewielkiej jedynie ilości ciepła

$$BaO_2 = BaO + \tfrac{1}{2}O_2 - 17 \text{ kcal}.$$

Przy rozkładzie BaO_2 ciężar stałej pozostałości wynosi 91% ciężaru utleniacza.

A oto przykłady mas podpalowych smugaczy:

1. Nadtlenek barowy	80%	2. Azotan barowy	48%
Magnez	18%	Nadtlenek barowy	30%
Lepiszcze	2%	Magnez	13%
		Iditol	9%

Wiele spośród niemieckich mas podpałowych do smugaczy, stosowanych w czasie drugiej wojny światowej, zawierało oprócz nadtlenku barowego, magnezu i lepiszcza jeszcze następujące materiały: azotan barowy, minię ołowianą, pikrynian strontowy, krzemek wapnia, szczawian sodowy, grafit i inne.

Następujące masy termitowe są silnymi masami podpałowymi:

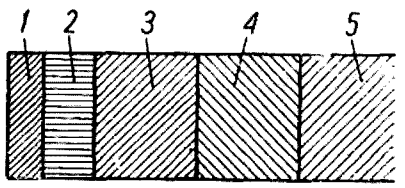
1.	Tlenek żelazowy	69%	2.	Tlenek krzemowy	55%
	Magnez	31%		Magnez	45%

Jednak zapalenie samych mas daje się uzyskać już ze znacznym trudem.

W tym przypadku, gdy nawet przy użyciu silnych mas podpałowych nie udaje się zapalić masy zasadniczej, stosuje się tak zwane masy pośrednie lub przejściowe.

Masy pośrednie uzyskuje się przez zmieszanie w odpowiedniej proporcji masy podpałowej z masą zasadniczą. Jeden ze sposobów stosowania mas pośrednich podano na przykładzie zapalania termitu żelazowo-glinowego (rys. 43).

W celu zapalenia niektórych szczególnie trudno zapalających się mas zasadniczych stosuje się niekiedy szereg mas pośrednich, z których masa najbliżej stykająca się z masą zasadniczą zawiera najmniej masy podpałowej (rys. 56).



Rys. 56. Układ ładunku mas trudno zapalających się:
1 — mączka prochowa; 2 — masa podpałowa; 3 — masa pośrednia składająca się z masy podpałowej zasadniczej w stosunku 3:1; 4 — jak poprzednio, tylko stosunek 1:1; 5 — masa zasadnicza

Specjalnym rodzajem mas podpałowych są masy tarciowe, które zapalają się przez potarcie o powierzchnię pokrytą również specjalną masą pirotechniczną.

Skład mas tarciowych jest zbliżony do składu mas stosowanych w przemyśle zapałczanym, na przykład: 60% chloranu potasowego, 30% siarczku antymonu i 10% żywicy.

Potarkę pokrywa się w tym przypadku masą o składzie: 56% fosforu czerwonego, 24% tartego szkła, 20% iditolu.

Masy tarciowe są bardzo wrażliwe na tarcie i dlatego niebezpieczne w użyciu.

Bibliografia

1. N. A. Szilling: *Kurs dymnych porochow*, Oborongiz, Moskwa 1940.
2. P. F. Bubnow i I. P. Suchow: *Sriedstwa inicjirowanija*, Oborongiz, Moskwa 1945.
3. G. P. Bystrow: *Spicziecznoje proizwodstwo*, Goslesbumizdat. Moskwa — Leningrad 1950.
4. *Sprawocznik spicziecznika*, t. 1, Goslestiechizdat, 1947.

Rozdział XXI

INNE RODZAJE MAS PIROTECHNICZNYCH. STOSOWANIE MAS PIROTECHNICZNYCH

Poza omówionymi dotąd masami pirotechnicznymi istnieją masy stosowane do pewnych celów specjalnych. W pewnych przypadkach są one zbliżone do już opisanych mas zapalających, oświetlających i innych; w innych przypadkach specjalne ich przeznaczenie wymaga opracowania nowej, odpowiedniej recepty.

Najczęściej są to masy:

1. Masy „bezgazowe" lub „małogazowe" znajdujące zastosowanie w zapalnikach mechanicznych i elektrycznych oraz w pewnych urządzeniach grzejnych.
2. Masy dynamiczne wykorzystywane w rakietach pirotechnicznych i innych.
3. Masy pozorujące i gwiżdżące.

Ponadto istnieją specjalne masy pirotechniczne stosowane do wyrobu ogni sztucznych i do zdjęć filmowych.

Dwa ostatnie rodzaje mas pirotechnicznych nie zostały opisane w niniejszej książce; opisy ich własności i wyrobu można znaleźć w literaturze podanej na końcu książki.

§ 1. MASY BEZGAZOWE I MAŁOGAZOWE

Zasadniczą własnością cechującą omawiane masy jest mała zależność prędkości ich palenia od ciśnienia zewnętrznego. Własność ta jest szczególnie cenna w przypadku użycia ich do ścieżek ogniowych pirotechnicznych zapalników czasowych.

W tym przypadku powinna być również niewielka zależność czasu palenia od temperatury (patrz rozdział X, § 2); jednak warunek ten spełnia zaledwie niewiele mas.

Masy ścieżkowe powinny ponadto odpowiadać wszystkim wymaganiom stawianym prochom ścieżkowym; spośród nich szczególnie ważna jest łatwa zapalność i pewność zapalenia poszczególnych ogniw łańcucha ogniowego (na przykład spłonki zapalającej).

Nazwę „masy bezgazowe" dlatego pisze się w cudzysłowie, że

w momencie reakcji, w wysokiej temperaturze masy te wydzielają jednak pewne ilości produktów gazowych (które po ostudzeniu powracają do stanu stałego).

Jednak ilość tych produktów gazowych jest niewielka i dlatego nazwę masy małogazowe stawia się już bez cudzysłowu.

Jako utleniacze mas małogazowych stosuje się najczęściej związki ołowiu, chromu i manganu (Pb_3O_4, PbO, $PbCrO_4$, $BaCrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ oraz BaO_2) dające przy rozkładzie ołów metaliczny (temperatura wrzenia 1744°C) i trudno lotne tlenki: Cr_2O_3, BaO, MnO i inne.

Substancjami palnymi mas małogazowych są najczęściej Zr, Sb, Si, $FeSi_2$ i inne.

Literatura patentowa podaje znaczną ilość różnorodnych recept na masy małogazowe:*

1. CuO — 60%, Zr — 40%;
2. Pb_3O_4 — 35—80%, Zr — 65—20%;
3. $PbCrO_4$ — 39%, PbO — 45%, $FeSi_2$ — 16%;
4. Pb_3O_4 — 76—84%, Si — 18—22%, nitroceluloza — 3—5%;
5. $PbCrO_4$ — 62,7%, Pb_3O_4 — 25%, Si — 12%, nitroceluloza — 0,3%;
6. Pb_3O_4 — 70%, Si — 30%.

Do wyrobu opóźniaczy elektrycznych zapalników z małą zwłoką stosuje się według literatury** masę małogazową o składzie 56% $KMnO_4$ i 44% Sb, która spala się według reakcji:

$$3\ KMnO_4 + 3\ Sb = K_3SbO_4 + 3\ MnO + Sb_2O_5 + 269\ kcal.$$

Do tych samych celów może być wykorzystana masa zawierająca 5% chloranu potasowego, 47% selenu i 48% bizmutu metalicznego.***

Masy „bezgazowe" znalazły zastosowanie do podgrzewania potraw (konserw, zup) w trudnych warunkach frontowych. W tym samym celu w czasie drugiej wojny światowej stosowali Anglicy masę złożoną z 81% magnetytu i 19% krzemku wapnia:

$$5\ Fe_3O_4 + 4\ CaSi_2 = 4\ CaSiO_3 + 4\ SiO_2 + 15\ Fe.$$

Na zakończenie należy dodać, że wiele spośród mas „bezgazowych" lub małogazowych ma własności zbliżone do własności ter-

---

* Masa 1 — patent szwedzki 130717, 1951; masa 2 — patent kanadyjski 471931, 1951.

** D. Taylor: *Reakcje bezgazowe, The Advancement of Science*, 8, nr 29, 26, 1951.

*** Patent amerykański 2607672, 1952.

mitów lub mas termitowo-zapalających, odróżniają się jednak łatwością zapalenia, a w wielu przypadkach większą prędkością palenia.

§ 2. MASY PIROTECHNICZNE JAKO PALIWA RAKIETOWE

Masy tego rodzaju stosuje się do poruszania rakiet. Spośród nich szczególne znaczenie mają masy o składzie zbliżonym do składu prochu czarnego. Szczegółowe omówienie własności tych mas przekraczałoby ramy niniejszej książki i dlatego tutaj podajemy jedynie ogólne zasady.

Masy dynamiczne powinny spełniać następujące wymagania:

1. Powinny posiadać ściśle ustaloną prędkość palenia.
2. Powinny wydzielać przy paleniu maksymalną ilość gazowych produktów reakcji.
3. Powinny dawać bardzo mało żużlu rozdrobnionego, który by był łatwy do wyrzucenia przez gazowe produkty reakcji.

Stosując mączkę prochową jako masę reaktywną (dynamiczną) w celu zmniejszenia prędkości palenia należy zmienić nieco jej skład, a nawet wprowadzić specjalne dodatki.

Zależność prędkości palenia od składu potrójnej mieszaniny saletry, siarki i węgla podano w tablicach 83 i 84.*

Tablica 83

Skład prochu %			Czas palenia się ścieżki prochowej o jednakowej określonej długości w pierścieniu nastawczym zapalnika sek
azotan potasowy	siarka	węgiel	
75	10	15	12,4
78	10	12	16,9
80	10	10	24,2
81	10	9	25,8
84	10	6	49,7
87	10	3	nie pali się

Według danych z literatury** — czyniono próby stosowania paliwa rakietowego zawierającego 75% nadchloranu potasu i 25% asfaltu; masą tą zalewano rakiety (masę roztapiano w temperaturze podwyższonej).

* Wzięto z książki — N. A. Szilling: *Kurs dymnych porochow*, 1940.

** G. Zejfiert i inni: *Fizika rakiety*, pieriewodnaja statja w UFN, 34, wyp. 1, 1948.

Tablica 84

Skład prochu %			Czas palenia się ścieżki prochowej o jednakowej określonej długości w pierścieniu nastawczym zapalnika sek
azotan potasowy	siarka	węgiel	
75	1	24	10,9
75	4	21	11,2
75	7	18	11,8
75	10	15	12,4
75	13	12	13,2
75	20	4	28,8

§ 3. MASY POZORUJĄCE I GWIŻDŻĄCE

Masy pozorujące stosuje się w środkach ćwiczebnych dających przy swym działaniu zewnętrzny efekt podobny do efektu, który daje środek bojowy. Środek pozorujący nie powinien razić, a więc osłony zawierające podobny środek wykonuje się z papieru, tworzywa sztucznego lub z innych tego rodzaju materiałów.

Niektóre z tych środków mają naśladować efekty dźwiękowe pocisków burzących, granatów karabinowych itp. Ponadto wymaga się, aby takie środki dawały pewną ilość dymu o barwie dymu tworzącego się przy wybuchu materiału kruszącego.

Silny efekt dźwiękowy dają masy złożone z nadchloranu potasowego i pyłu aluminiowego lub masy oparte na prochu ziarnistym. Masa złożona z 70% nadchloranu potasowego i 30% aluminium (podobna do mas fotobłyskowych) spala się pod wpływem impulsu cieplnego momentalnie, dając silny huk i błysk, przy czym wydziela obłok białego dymu.

Masy pozorujące, dające dym szary lub czarny, powinny zawierać pewną ilość związku organicznego bogatego w węgiel (naftalen, antracen itp.).

Istnieją również takie masy pozorujące, które wydzielają dym barwny; są one używane na manewrach do umownego oznaczania miejsc upadku pocisków chemicznych lub zapalających, wybuchu pól minowych itp. Masy takie mają podobny skład do składu zwykłych mas dymów barwnych; niekiedy dla zmniejszenia prędkości palenia takich mas dodaje się do nich pewnych ilości mączki drzewnej. Stosuje się również niekiedy masy dające gwizd. Gwizd można uzyskać przy spalaniu mas zawierających pikrynian pota-

sowy, na przykład: 85—70% pikrynianu potasowego i 15—30% azotanu potasowego.

Podobny efekt dźwiękowy uzyskuje się przy spalaniu mieszaniny 50—75% chloranu potasowego i 50—25% kwasu galusowego.

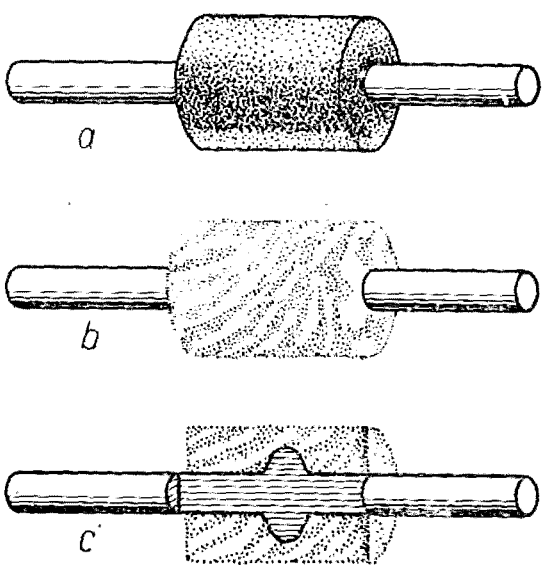
§ 4. ZASTOSOWANIE MAS PIROTECHNICZNYCH

Zastosowanie mas i środków pirotechnicznych w gospodarce narodowej, w sztuce i w pracach badawczych staje się z każdym rokiem coraz bardziej wszechstronne i coraz szersze.

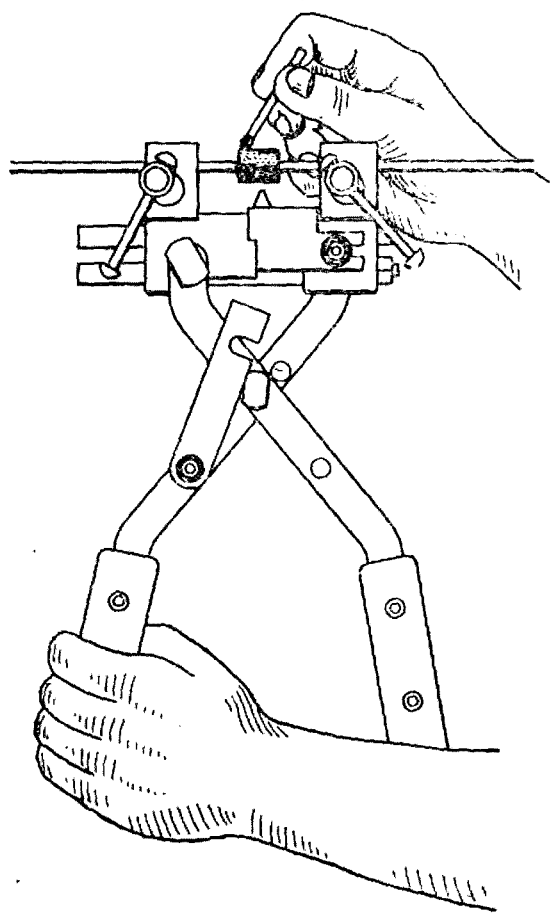
Szczególnie duże znaczenie zyskały masy termitowe. Już poprzednio wykorzystywano je w celu otrzymania wielu cennych i rzadkich metali. Powszechne również było stosowanie termitów do spawania szyn.

W ciągu ostatnich lat opracowano nowe masy termitowe, używane do spawania przewodów telekomunikacyjnych.

A. Każdan opisując sposób zgrzewania drutów stalowych za pomocą nabojów termitowych wskazuje, że nabój termitowy (patrz rys. 57a) stanowi słupek termitu magnezowego z otworem podłużnym, w którym umieszcza się drut; do zapalania służy zapal. Wymiary nabojów termitowych są nie-



Rys. 57. Naboje termitowe przed zgrzewaniem i po zgrzewaniu



Rys. 58. Przyrząd do zgrzewania za pomocą nabojów termitowych

znaczne, a ciężar ich waha się w zależności od średnicy zgrzewanego drutu od 7 do 16 G. Podczas palenia termitu magnezowego wywiązuje się wysoka temperatura, wystarczająca do połączenia drutów; pozostały żużel zachowuje postać naboju (rys. 57b).

Podczas zgrzewania (rys. 58) końce drutów zbliża się do siebie za pomocą specjalnych kleszczy, przy czym nabój termitowy powinien być nasunięty na druty w miejscu styku. W czasie palenia termitu naciska się rączki kleszczy; po spaleniu w miejscu styku otrzymuje się mocne połączenie.

Opracowana w CNII MPS* recepta termitu miedziowego [64% CuO, 16% żelazomanganu (80% Mn), 20% stopu CuAl (46% Al)] znalazła szerokie zastosowanie przy spawaniu szyn kolejowych. Zredukowany metal przedstawia się jako zwarty brąz manganowy, prawidłowo spawający koniec stykowego złącza z szyną.

Do spawania uziemień z konstrukcjami metalowymi stosuje się termit o składzie: 72,5% Fe_3O_4, 18% Al, 4,5% Mg, 5% stopu FeMn (około 1:1).

Masy termitowe stosuje się również w budownictwie i w górnictwie do prac ziemnych, przy rozmrażaniu (zimą) gruntu. W pewnych przypadkach jest również celowe stosowanie termitów do walki z zatorami lodowymi.

Środki sygnalizacyjne znalazły zastosowanie w transporcie kolejowym i lotniczym, we flocie rzecznej i morskiej. Masy dymne oparte na środkach owadobójczych znalazły zastosowanie w rolnictwie — w ochronie sadów przed przymrozkami, w badaniach nad prądami powietrznymi.

Masy dymów barwnych i barwnych ogni szeroko wykorzystuje się przy zdjęciach filmowych, zwłaszcza przy filmach kolorowych.

Bibliografia

1. F. A. Baum: *Trubocznyje porocha i distancjonnyje sostawy*, Oborongiz, Moskwa 1940.
2. N. A. Szilling: *Kurs dymnych porochow*, Oborongiz, Moskwa 1940.
3. G. A. Cander: *Problema poleta pri pomoszczi rieaktiwnych apparatow*, Oborongiz, Moskwa 1947.
4. J. W. Kondratjuk: *Zawojewanije miežplanietnych prostranstw*, Oborongiz, Moskwa 1947.
5. A. E. Primienko: *Rieaktiwnyje dwigatieli, ich razwitije i primienienije*, Oborongiz, Moskwa 1947.
6. A. A. Frejman: *Kratkij kurs pirotiechniki*, Oborongiz, Moskwa 1940.
7. A. I. Klujew: *Sprawocznik po pirotiechniczeskim sriedstwam giermanskoj armii*, Wojenizdat, Moskwa 1943.

* Centralny Instytut Naukowo-Badawczy Ministerstwa Budownictwa Przemysłowego ZSRR (przyp. red.).

8. A. Każdan: *Nowyj sposob swarki stalnych prowodow,* dwie statii w żurnale „*Wiestnik swjazi*" nr 5—6 za 1944 i nr 8, 1945.

9. A. N. Kukin: *Nowyje widy tiermitnoj swarki,* Transżeldorizdat, Moskwa 1951.

10. G. M. Żabrowa: *Tieplo biez płamieni,* Izd. AN SSSR, Moskwa 1945.

11. Ch. Barnies: *Liedotiechnika,* Goseniergoizdat, Moskwa 1934. Pieriewod z anglijskowo.

12. W. A. Lichaczew: *Pirotiechnika w kino,* Goskinoizdat, Moskwa 1944.

13. W. M. Sołodownikow: *Pirotiechnika (proizwodstwo i zżyganije fiejerwierka),* Oborongiz, Moskwa — Leningrad 1938.

14. L. Romanow: *Opyty z tiermitom w Uralskoj chimiczeskoj łaboratorii.* Statja w Gornom Żurnale, 1903, nr 8, str. 205—222.

15. N. G. Kljucznikow: *Rukowodstwo po nieorganiczeskomu sintiezu,* GNTI, 1953, Moskwa — Leningrad gł. 1, Mietałłotiermiczeskije rieakcji.

16. *Bulletin de l'Association Suisses des Elektriciens,* nr 2, 1944.

Tablica 1

Rozpuszczalność w wodzie (w temperaturze pokojowej) niektórych trudno rozpuszczalnych związków chemicznych

Związek	Ilość substancji na 1 g roztworu	Związek	Ilość substancji na 1 g roztworu
$Mg(OH)_2$	$9{,}0 \cdot 10^{-4}$	CuS	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$
$Ca(OH)_2$	0,16	Cu_2S	$5 \cdot 10^{-5}$
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	1,8	HgS	$1 \cdot 10^{-6}$
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	7	$MgCO_3$	$9{,}4 \cdot 10^{-3}$
$Al(OH)_2$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$CaCO_3$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
MgF_2	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$	$SrCO_3$	$1 \cdot 10^{-3}$
CaF_2	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$BaCO_3$	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
SrF_2	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	MgC_2O_4	$3 \cdot 10^{-2}$
BaF_2	0,16	CaC_2O_4	$6 \cdot 10^{-4}$
PbF_2	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	SrC_2O_4	$5 \cdot 10^{-3}$
NaF	3,8	BaC_2O_4	$1 \cdot 10^{-2}$
Na_2SiF_6	0,6	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,25
Hg_2Cl_2	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	$SrSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
CaS	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$BaSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Sb_2S_3	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	H_3BO_3	4
As_2S_3	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2

Tablica 2

Ciepło tworzenia się tlenków, fluorków, chlorków i siarczków niektórych pierwiastków (według kalendarza „Tiermiczeskije konstanty nieorganiczeskich wieszczestw", 1949)

Pierwiastek	Związek	Ciężar cząsteczkowy	Ciepło tworzenia się w kcal			
			na 1 mol związku Q	na 1 g pierwiastka Q_1	na 1 g związku Q_2	na 1 mol związku Q_3
Al	Al_2O_3	102	393	7,3	3,9	79
	AlF_3	84	329	12,1	3,9	82
	$AlCl_3$	136	167	6,2	1,2	40
	Al_2S_3	150	140	2,6	0,9	28
Mg	MgO	40	146	6,0	3,6	73
	MgF_2	62	264	10,9	4,2	88
	$MgCl_2$	95	153	6,4	1,6	50
	MgS	56	84	3,5	1,5	42
Si	SiO_2	60	208	7,4	3,5	69
	SiF_4	104	360	12,8	3,5	72
	$SiCl_4$	170	150	5,3	0,9	30
	SiS_2	92	34	1,2	0,4	11
C	CO_2	44	94	7,8	2,1	31
	CF_4	88	165	13,7	1,9	18
	CCl_4	154	25	2,1	0,2	5
	CS_2	70	—21	—1,8	—0,3	—7
Na	Na_2O	62	99	2,2	1,6	33
	NaF	42	136	6,0	3,2	68
	NaCl	58	98	4,3	1,7	49
	Na_2S	78	87	1,7	1,1	29
Zn	ZnO	81	83	1,3	1,0	41
	ZnF_2	103	179	2,8	1,7	60
	$ZnCl_2$	136	100	1,5	0,7	33
	ZnS	97	48	0,7	0,5	24
Cu	CuO	80	38	0,6	0,5	19
	CuF_2	102	130	2,0	1,3	43
	$CuCl_2$	134	52	0,8	0,4	17
	CuS	96	12	0,2	0,1	6
Pb	PbO	223	52	0,3	0,2	26
	PbF_2	245	160	0,8	0,6	53
	$PbCl_2$	278	86	0,4	0,3	29
	PbS	239	22	0,1	0,1	11
Hg	HgO	217	21	0,1	0,1	11
	$HgCl_2$	271	54	0,3	0,2	18
	HgS	233	16	0,7	0,07	8

Tablica 3

Własności wybuchowe soli amonowych i mieszanin soli amonowych z substancją palną

Sól lub mieszanina	Ciepło wybuchu kcal/kg	Temperatura wybuchu °C	Wydęcie bloku Trauzla cm^3
NH_4NO_3	375	1121	198
NH_4ClO_3	468	1617	240
NH_4ClO_4	285	1147	193
NH_4ClO_4—90%, parafina—10%	1860	—	470

Tablica 4

Skład niektórych mieszanin podwójnych i efekty cieplne reakcji palenia tych mieszanin

Procentowy skład mieszaniny				Podstawowe produkty reakcji palenia	Efekt cieplny kcal/g
Utleniacz		Substancja palna			
1. Mieszaniny o zerowym bilansie tlenowym					
$KMnO_4$	72,1	Mg	27,9	K_2O, MnO, MgO	1,42
$NaNO_3$	65,5	Al	34,5	Na_2O, N_2, Al_2O_3	1,66
$Pb(NO_3)_2$	75,3	Al	24,7	Pb, N_2, Al_2O_3	1,48
$CaSO_4$	65,5	Al	34,5	CaS, Al_2O_3	1,36
$BaSO_4$	76,5	Al	23,5	BaS, Al_2O_3	1,31
$KClO_3$	87,0	C	13,0	KCl, CO_2	1,11
$KClO_3$	52,0	Sb_2S_3	48,0	KCl, Sb_2O_3, SO_2	0,42
BaO_2	82,5	Al	17,5	BaO, Al_2O_3	0,61
Pb_3O_4	90,5	Al	9,5	Pb, Al_2O_3	0,44
MnO_2	70,8	Al	29,2	Mn, Al_2O_3	1,05
SiO_2	62,7	Al	37,3	Si, Al_2O_3	0,64
H_2O	43,9	Mg	56,1	H_2, MgO	1,86
$Na_2C_2O_4$	57,9	Mg	42,1	Na, C, MgO	1,17
$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	55,4	Mg	44,6	C, H_2, MgO	1,70
2. Mieszaniny beztlenowe					
PbF_2	91,3	Mg	8,7	Pb, MgF_2	0,40
CuF_2	80,8	Mg	19,2	Cu, MgF_2	0,98
FeF_3	80,7	Al	19,3	Fe, AlF_3	0,56
CCl_4	76,1	Mg	23,9	C, $MgCl_2$	1,38
$PbCl_2$	92,0	Mg	8,0	Pb, $MgCl_2$	0,22
S	57,0	Mg	43,0	MgS	1,04
CuS	79,8	Mg	20,2	Cu, MgS	0,60

Tablica 5

Higroskopijność niektórych soli w temperaturze 20°C

Substancja	Wilgotność względna nad nasyconym roztworem soli %	Substancja	Wilgotność względna nad nasyconym roztworem soli %
$K_2Cr_2O_7$	98	$(NH_4)_2SO_4$	78
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	98	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	97
Na_2CrO_4	60	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	56
$NaCH_3CO_2 \cdot 3H_2O$	75	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	96
K_2SO_4	98	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	89
KH_2PO_4	96	KCNS	50
KCH_3CO_2	20	Laktoza	94(w 25°C)
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	31		

Tablica 6

Twardość składników mas pirotechnicznych według skali Mohsa

1. PIERWIASTKI

B	9,5	Zr	~4,5	Al	2,9	Fe	4,5
Cr	9,0	Ti	4,0	Mg	2,6	Cu	2,5—3
Si	6,5	Sb	3,0	Ce	2,5	S	1,5—2,5
Mn	~6	Be	~3	Pb	1,5	Zn	2
						grafit	0,5—1

2. TLENKI

Al_2O_3 (korund)	9
SiO_2 (kwarc)	7
ZrO_2 (badeleit)	6,5
Mn_2O_3 (braunit)	6—6,5
Fe_2O_3	5,5—6,5
Cu_2O	3—4
MnO_2 (piroluzyt)	2—2,5
Sb_2O_3	2—3

3. UTLENIACZE

KNO_3	2
$Ca(NO_3)_2$	1,9
$NaNO_3$	1,5—2
$CaSO_4$ (anhydryt)	3,5—4
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gips)	2
$SrSO_4$	3—3,5
$BaSO_4$	3—3,5

4. SIARCZKI

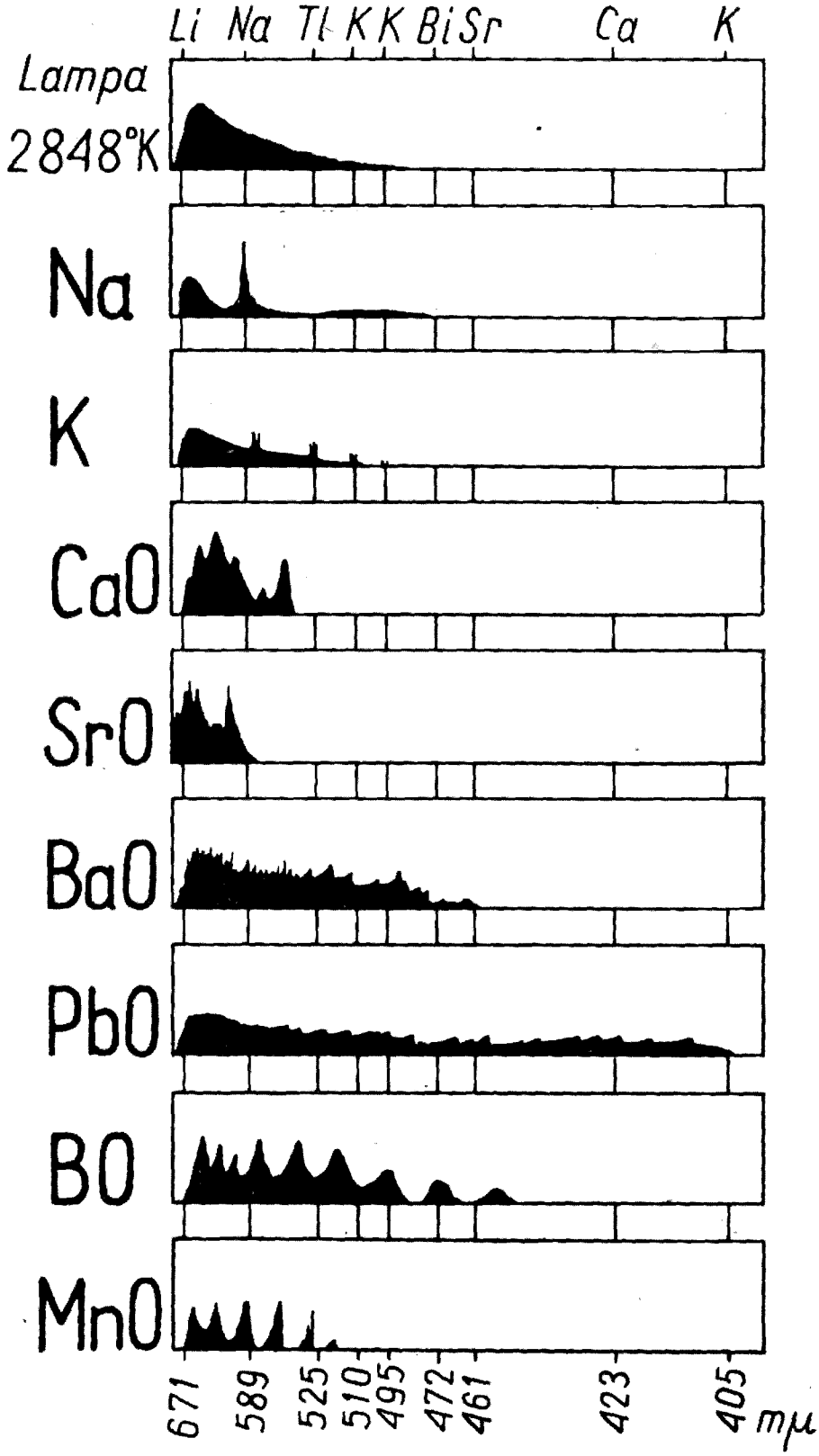
Sb_2S_3	2	FeS_2 (piryt)	5,5—6,5
As_2S_3	1,5—2	HgS	2—2,5
FeS	3—4	NiS	3—4
PbS	2,5		

5. SOLE BARWIĄCE PŁOMIEŃ

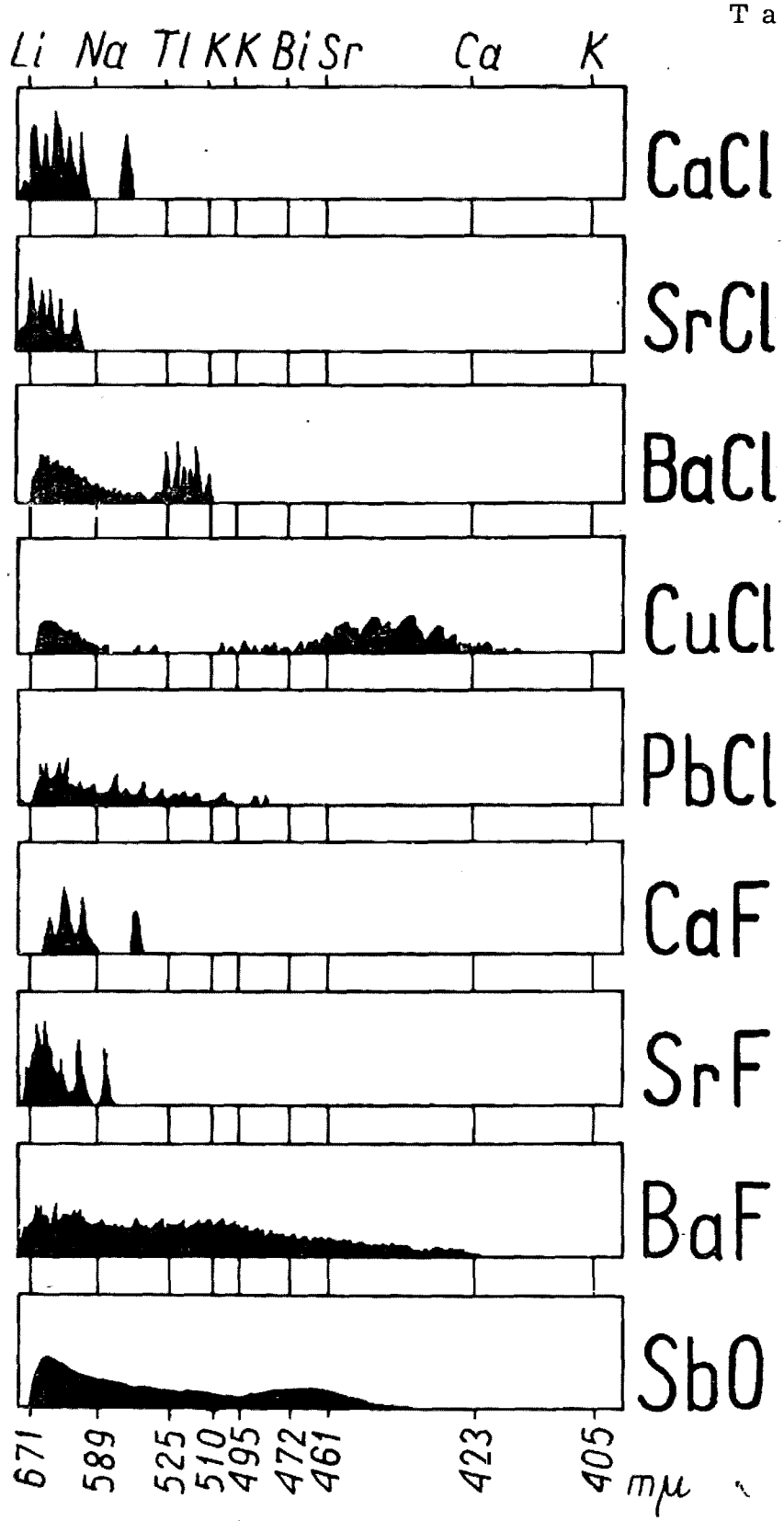
$SrCO_3$	3,5	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2—2,5
$BaCO_3$	3—3,5	Na_3AlF_6	2,5—3
NaCl (Sól kamienna)	2,5	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2,1—2,3
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	1—1,5	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (malachit)	3,5—4

6. SUBSTANCJE RÓŻNE

H_3BO_3	3	Talk	1
$CaCO_3$ (marmur)	3—4	Wosk	0,2
Szkło	4,5—6,5		



Rys. 59. Widma płomieni pirotechnicznych z odpowiednimi nośnikami barwy. padku monochlorków i monofluorków w płomieniu obecne są również na chalogenki. Przypuszczalne widmo SbO



Widma te otrzymał N. Żirow przy zastosowaniu klina optycznego. W przytlenki odpowiednich metali, powstające wskutek działania tlenu powietrza otrzymano przy spalaniu metalicznego Sb.

Tablica 8

Normy GOST na surowce pirotechniczne
(według stanu na 1 stycznia 1954 r.)

Nr	Nazwa surowca	Nr normy
1	Alkohol etylowy rektyfikowany	GOST 5962—51
2	Antymon	GOST 1089—41
3	Antracen	GOST 1720—42
4	Auramina	OST NKTP 2953
5	Azotan barowy	GOST 3777—47
6	Azotan potasowy	GOST 4217—48
7	Azotan sodowy	GOST 828—41
8	Azotan strontowy	GOST 2820—45
9	Benzen	OST 10463—39
10	Benzyna lakiernicza	GOST 462—41
11	Benzyna lotnicza	GOST 1012—46
12	Benzyna samochodowa	GOST 2084—46
13	Bitumy z ropy naftowej	GOST 1455—52
14	Błękit metylenowy	OST NKTP 2950
15	Celuloid	GOST 576—41
16	Cerezyna	GOST 2488—47
17	Chloran potasowy	GOST 2713—49
18	Chlorek amonowy	GOST 2210—51
19	Dekstryna kwaśna	GOST 6034—51
20	Dwuchloroetan techniczny	GOST 1942—42
21	Dwucyjandwuamid	OST 10179—39
22	Farba olejna ciemnoszara	GOST 5786—51
23	Fluorokrzemian sodowy	GOST 87—41
24	Gips	GOST 125—41
25	Grafit	OST 10555—40
26	Grafit do tygli	GOST 4596—49
27	Iditol	GOST 2230—43
28	Kalafonia	GOST 797—41
29	Karton introligatorski	OST NKLes 8171/126
30	Klej kazeinowy	GOST 3056—45
31	Klej kostny	GOST 2067—47
32	Klej skórny	GOST 3252—46
33	Knot tlący	GOST 2595—44
34	Lakier asfaltowy nr 67	GOST 312—43
35	Lakier bakelitowy	GOST 901—46
36	Lont prochowy (Bickforda)	GOST 2595—44
37	Mączka drzewna	GOST 911—51
38	Mączka prochowa	OST 40158

Nr	Nazwa surowca	Nr normy
39	Merla	OST 30116—40
40	Merla bielona	OST 30112—40
41	Minia ołowiana	GOST 1787—50
42	Minia żelazowa	OST NKTP 7814/753
43	Nadtlenek baru	GOST 6054—41
44	Naftalen techniczny	GOST 1703—51
45	Nici bawełniane	GOST 6309—52
46	Olej transformatorowy	GOST 982—43
47	Olej wrzecionowy	GOST 1642—50
48	Oranż tłuszczowy	OST NKTP 2950
49	Papier do pieczęci	OST WKS 7737
50	Papier kablowy	GOST 645—41
51	Papier nabojowy	GOST 876—44
52	Papier pakowy	GOST 771—41
53	Parafina	GOST 784—42
54	Piryt	GOST 444—51
55	Pokost naturalny	OST NKPP—520
56	Pokost „Oksol"	OST NKTP—7474/581
57	Półpergamin	GOST 1760—46
58	Ropa do traktorów	GOST 1842—52
59	Sadza lampowa	GOST 867—52
60	Siarka oczyszczona do wyrobu prochu	OST 40151
61	Szkło wodne	GOST 962—41
62	Szmaty	GOST 5334—50
63	Talk	GOST 879—52
64	Trójkrezylofosforan	GOST 5728—51
65	Węgiel drzewny do wyrobu prochu czarnego	OST 40162
66	Węglan strontowy	GOST 2820—45
67	Wojłok	OST NKLP 37214
68	Żelazokrzem	GOST 1415—49
69	Żywica polichlorowinylowa	GOST 3119—46

Tablica 9

Własności niektórych związków międzymetalicznych

Związek	Ciężar cząsteczkowy	Ciepło tworzenia się kcal/mol	Temperatura topnienia °C
Mg_4Al_3	178	49	463
Mg_4Ca_3	218	43	721
Mg_2Si	75	—	1102
Mg_3Sb_2	316	68	961
Al_3Ca	131	51	692
Al_3Fe*	137	25	1145
$CaSi_2$	96	218	990
Ca_2Si_2	136	178	1220
Ca_3Sb_2	364	160	585
$FeSi_2$	118	160	—

* Podczas magazynowania rozsypuje się na proszek.

Tablica 10

Średnie wartości ciśnienia i temperatury powietrza panujące na różnych wysokościach w strefie umiarkowanej

Wysokość nad poziomem morza, km	Ciśnienie atm	Temperatura °C
0	1,00	—
2	0,80	+ 5
4	0,64	— 6
6	0,49	—20
8	0,37	—35
10	0,27	—48
12	0,20	—50
14	0,15	—50

BIBLIOGRAFIA

I. ROSYJSKA LITERATURA O PIROTECHNICE DO 1917 R.

A. Książki

1. Michajłow O.: *Ustaw ratnych, puszecznych i drugich diel, kasajuszczichsia do wojennoj nauki,* cz. II, SPB, 1781 (napisane w 1607—1621).

2. Buchnier J.: *Uczenije i praktika artillerii,* Moskwa 1711.

3. Daniłow M. W.: *Dowolnoje i jasnoje pokazanije, po kotoromu wsiakij możet prigotowit' i dielat fiejerwierki i raznyje illiuminacji,* Moskwa 1779.

4. *Położenije o fiejerwierkach* (Sodierżanije dokład Arakczejewa, Położenije o prodaże fiejerwierkow, wiedomost' fiejerwierocznych sztuk i albom ich na 75 listach) 1809.

5. Diemidow A. P.: *O proischożdienji uwiesielitielnych ogniej, izobrietienji porocha i sistiematiczeskoje opisanije rakietnych pawilonow,* SPB, 1820.

6. Czelejew F. S.: *Połnoje i podrobnoje nastawlenije o sostawlenji uwiesielitielnych ogniej s prisowokupleniem prigotowlenija wojennych ogniestrielnych i zażigatielnych wieszczej,* SPB, 1824.

7. Nat E. A.: *Praktika dlja pirotiechnikow,* SPB, 1845.

8. Rumjancew P.: *Tieorieticzeskaja i prakticzeskaja pirotiechnija,* Moskwa 1852.

9. Matjukiewicz F. F.: *Sobranje formuł i rieceptow sostawam potiesznoj pirotiechnii,* SPB, 1861.

10. Busz i Gofman: *Wojennaja pirotiechnija,* 1862 (przekład z niemieckiego).

11. Konstantinow K. I.: *O bojowych rakietach,* SPB, 1864.

12. Czikolew W. N.: *Rukowodstwo k prigotowlenju i zżiganju fiejerwierkow s opisaniem ustrojstwa elektriczeskogo oswieszczenja,* Moskwa 1868, 274 str.

13. Dmitrijew G. Ch.: *Podarok dlja ljubitielej fiejerwierkow,* 1880.

14. Kołomnin W.: *Obszczedostupnaja pirotiechnija,* 1880.

15. Giekkiel A. I.: *Bibliograficzeskij ukazatiel po russkoj i inostrannoj litieraturie po wzrywczatym wieszczestwam s 1529 po 1882 gg.,* SPB, 1886.

16. Tierpiłowski K.: *Zapiski łaboratorii dlja fiejerwierkierow artillerii,* 1891.

17. Stiepanow F. W.: *Pirotiechnija. Kurs fiejerwierocznogo iskusstwa,* SPB, 1894, 730 str.

18. Cytowicz P. S.: *Opyt racionalnoj pirotiechnii*, SPB, 1894.

19. Simoniemko P.: *Pirotiechnija*, Moskwa 1894.

20. Ozierkow D.: *Obszczedostupnaja pirotiechnija*, 1897.

21. Sapożnikow A. W.: *Wojennaja pirotiechnija*, Litografir. izdanije Michajłowsk. Artill. Akademii, 1897.

22. Nikołajew N.: *Pirotechnik-ljubitiel*, 1899.

23. Rowiński D. A.: *Opisanje fiejerwierkow i illjuminacij*, Izd. Suworina, 1903.

24. Fiedorow P. A.: *Pirotiechnik-ljubitiel*, 1904.

25. *Proizwodstwo 3-djujm. swietjaszczich rakiet*, 1904.

26. Dziakowicz W. P.: *Opisanje 3-djujmow. swietjaszczej rakiety*, 1913.

27. Łammar A.: *Fiejerwierocznoje iskusstwo*, SPB, 1914.

28. Pogriebnjakow: *Opisanije i sposob snarjażenia swietjaszczich snarjadow*, Pietrograd, 1916.

B. Artykuły w czasopiśmie „Artillerijskij żurnal"

1. *Opisanije fiejerwierka*, 1809, nr 1, str. 69.

2. Nosow: *Chimiczeskaja tieorija łaboratornych sostawow*, 1839, nr 2, str. 1—38.

3. *Wysota, na kotoruju podnimajutsja signalnyje rakiety*, 1839, nr 3, str. 121—122.

4. Swiecznikow: *O fiejerwierocznych sostawach*, 1839, nr 6, str. 101—149.

5. *Sostawy raznocwietnych ogniej*, 1840, nr 2.

6. Fadiejew: *Zamieczanija otnositielno wospłamienjajemosti sostawa krasnowo ognia s stroncianom. Prigotowlenije siniewo ognia*, 1841, nr 3, str. 154—158.

7. *Opyty nad zażigatielnymi sostawami w snarjadach*, 1843, nr 6.

8. Konstantinow K. I.: *Pribor dlja issledowania cwieta i naprjażenija cwieta pirotiechniczeskich sostawow*, 1846, nr 4, str. 106—111.

9. *O prigotowlenii cwietnych laboratornych ogniej i priedochranienii ich ot samowozgoranija*, 1848, nr 4, str. 67—86.

10. *O niekotorych usowierszenstwowanijach w fiejerwierocznom iskusstwie*, 1853, nr 6, str. 446.

11. *Opyty nad razlicznymi zażigatielnymi sostawami*, 1858, nr 5.

12. *Miery dlja otstranienija samowosplamienienija cwietnych fiejerwierocznych ogniej*, 1863, nr 10, str. 429—430.

13. Pliescow A. I.: *Ob upotrieblenii magnija w pirotiechnii*, 1869, nr 3, str. 625—626.

14. Konstantinow K. I.: *Usowierszenstwowanije fiejerwierkow*, 1870, nr 14, str. 533—599, nr 5, str. 717—751.

15. *O wwiedienii swietjaszczich jader gien.-majora Rejntalja*, 1874, nr 6, str. 516—537.

16. *Signalnyje rakiety ich ustrojstwo i izgotowlenije*, 1875, nr 5, str. 324—364.

17. Potocki N.: *Opisanije swietjaszczich 3-djujm, rakiet,* 1881, nr 5, str. 277—292.

18. Sazanow: *Pricziny i sposoby ustranienija prieżdiewriemiennogo razrywa swietjaszczich rakiet,* 1882, nr 10, str. 201—207.

19. *Anglijskije granaty so zwiedzkami,* 1884, nr 2, str. 30—36.

20. Cytowicz P.: *Pirotiechniczeskije sostawy,* 1887, nr 8, str. 849—896.

21. Ordinski A.: *Pirotiechniczeskije zamietki,* 1888, nr 6, str. 613, nr 7, str. 699—721.

22. Matjukiewicz F. F.: *Issledowanije sostawow bielowo ognia s magnijem i drugimi tielami,* 1888, nr 8, str. 797—820.

23. Cytowicz P.: *O pirotiechniczeskich formułach,* 1889, nr 7.

24. N. G. *„Fieodosij Pilippowicz Matjukiewicz"* (niekrolog) 1891, nr 5, str. 1—4.

25. R. I. B. *„Aljuminotiermija"* (przekład z franc.) 1903, str. 99—105.

C. Artykuły w „Morskom sbornikie"

1. *Samowospłamienienije krasnych falszfiejerow,* 1853, nr 1, str. 70—74.

2. *Falszfiejery purpurowowo cwieta,* 1856, nr 7, str. 134—140.

3. Konstantinow K. I.: *O cinkowych gilzach dlja cwietnych ogniej i swietjaszczich snarjadow rucznowo ogniestrielnowo orużija,* 1857, nr 12, str. 353—360.

4. *Cwietnyje falszfiejery,* 1868, nr 7, str. 122.

5. *Niesczastnyj sluczaj ot wzrywa falszfiejera Robsona,* 1877, nr 3, str. 23—24.

II. ROSYJSKA LITERATURA O PIROTECHNICE W OKRESIE WŁADZY RADZIECKIEJ (1918—1953 R.)

Patrz bibliografia na końcu rozdziałów książki. Oprócz tego:

A. Książki

1. Pietrow M.: *Obszczedostupnaja pirotiechnija.* Izd. koop. artieli „Pieczatnja", 1927.

2. Syromjatnikow A.: *Oswietitielnyje sriedstwa w boju,* Gosizdat, Moskwa, 1928, Bibliotieka krasnoarmiejca.

3. Aleksandrow N.: *Pirotiechnika,* Fiejerwierocznoje dieło,

4. Andriejew B. G.: *Spiczkie sto let,* Goschimtiechizdat, Leningrad, 1934.

5. Globus M. I.: *Artillerijskije snarjady. Oswietit., swjazi i trassirujuszcze,* Leningrad 1934, Izd. Artill. Akadiemii.

6. Czistjakow B.: *Tiermitnaja swarka,* ONTI 1935.

7. Wanin F. I.: *Bojewyje dymy,* ONTI, Moskwa 1935.

8. Karasiew M.: *Tiermit i tiermitnaja swarka rielsow,* Gostransizdat 1936.

9. Żiłko W.: *Zażigatielnyje bomby,* Wojenizdat, Moskwa 1940.

10. Smirnow W. J.: *Wwiedenije w tiechnołogiju pirotiechniczeskich proizwodstw,* Oborongiz, Moskwa 1940.

11. Kljujew A. I.: *Sprawocznik po pirotiechniczeskim sriedstwam giermanskoj armii,* Wojenizdat 1943.

12. *Bojepripasy artillerii bywszej giermanskoj armii,* Sprawocznik, Wojenizdat, Moskwa 1946.

B. Artykuły w czasopismach (okres 1924—1940)

Patrz rozdziały w czasopiśmie „Tiechnika i wooruženije".

C. Artykuły w czasopismach za okres 1941—1953

1. Dienisow W.: *Istorija rozwitija ogniemietanija.* Wojenno-istoricz. żurn. nr 2, 124—31, 1941.

2. Romanowski I.: *Primienienije dymow w boju,* Wojennyj wiestnik, nr 7—8, 17—19, 1942.

3. Sidorski P.: *Ogniemiety protiwnika i zaszczita ot zażigatielnych wieszczestw,* Wojennyj wiestnik nr 11—12, 39—42, 1942.

4. Daniłow W., Borżenko G.: *Zamiena kamponientow spiczecznych mass,* Żurn. legk. promyszl. nr 5—6, str. 8—11, 1943.

5. Illijnski W.: *Dymowaja zawiesa,* żurn. Tiechnika mołodieży, nr 4—5, 1943.

6. *Nowyj pribor dlja awtomaticzeskoj sinchronizacii raboty aerofotokamiery so wspyszkoj oswietitielnoj bomby,* Nowosti tiechniki nr 11, 37, 1945.

7. Każdan A.: *Nowyj sposob swarki stalnych prowodow,* Wiestnik swjazi, nr 5—6, 8, 1944.

8. Każdan A.: *Tiermitnaja swarka stalnych prowodow,* Wiestnik swjazi, nr 8, 1945.

9. Bieljajew A. F., Nalbadjan A. B.: *K woprosu o wzrywczatych swojstwach biezgazowych smiesiej,* DAN SSSR, t. 46, nr 3, 113, 1945.

10. Szydłowski A.: *Woda kak okislitiel w pirotiechniczeskich sostawach,* DAN SSSR 51, nr 2, 127—29, 1946.

11. Stiepanow I.: *Cirkonij — elemient pieriedowoj tiechniki. Cwietnyje mietally,* nr 1, 60, 1946.

12. Szydłowski A.: *Wzrywczatyje smiesi magnija i aljuminja s wodoj i mietanołom, ŻPCh, XIX,* wyp. 4, 371, 1946.

13. Muracz N. N..: *Rasczot mietałłotiermiczeskich szicht, „Stal"* nr 4, 313—315, 1947.

14. Pospiechow D.: *Pirofornyje mietally,* ZPCh, 22, nr. 1, 5—12, 1949.

15. Bieljajew A. F. i Komkowa: *Zawisimost' skorosti gorienja tiermitow ot dawlenija, ZPCh.* 24, nr 1, 37—46, 1951.

16. Pozin Ginstling A. M.: *O klassifikacji rieakcji mieżdu twierdymi wieszczestwami,* ZPCh, 24, nr 1, 37—46, 1951.

III. OBCA LITERATURA O PIROTECHNICE

A. Książki (1930—1953 r.)

1. Rumpf G.: *Brandbomben*, Berlin, 1932; przekład Rumpf, Zażigatielnyje bomby, izd. *WChNII*, Moskwa, 1935.

2. Goldschmidt Th.: *Die hauptsächlichten Anwendungen der Aluminotermischen Verfahren*, Essen, 1933.

3. Bebic Y.: *Manual of Explosives, military Pyrotechnics and chemical warfare Agents*, New York, 1943.

4. Tenney Dewis: *The Chemistry of powder and Explosives (z rozdzialem pirotechnicznym)* New York, 1944.

5. Weingart G.: *Pyrotechnics*. New York, 1947.

6. Brock A. St. H.: *A. History of Fireworks*, 1949.

7. Izzo A.: *Pirotecnia e fuochi Artificiali*, Milano, 1950.

B. Artykuły o pirotechnice w obcych czasopismach, patenty zagraniczne

1. Przekłady zagranicznych artykułów w zbiorze *„Pirotiechnika"* pod red. A. Rjabowa, *GChTI*, Moskwa — Leningrad, 1933.

2. *„Chimija"* — czasopismo sprawozdawcze literatury zagranicznej; zaczęło wychodzić od 1952 r., posiada rozdział „Gorienije i wzryw".

3. *„Riefieratiwnyj żurnal"* Akad. Nauk. SSSR, seria „Chimija", zaczął wychodzić od IV kwartału 1953 r.

4. *„Chemical Abstracts"*, rozdział Explosive; w spisie rocznym patrz rozdział „Pyrotechnics".

WYRÓB ŚRODKÓW PIROTECHNICZNYCH

opracował E. Woźniak

Wstęp

Przy wyrobie różnych środków pirotechnicznych powtarzają się podobne operacje, jak na przykład mielenie i suszenie surowców, sporządzanie mas pirotechnicznych, prasowanie elementów pirotechnicznych itd. Dlatego w rozdziale I niniejszego „Dodatku" omówiono tylko najbardziej typowe operacje, przy czym podano kilka sposobów ich wykonania i wymieniono odpowiednie narzędzia, urządzenia i maszyny. Przy opisywaniu urządzeń i maszyn podano wyłącznie ich cechy najbardziej istotne dla produkcji elementów pirotechnicznych; bardziej szczegółowe dane czytelnik powinien zaczerpnąć z podręczników specjalnych.

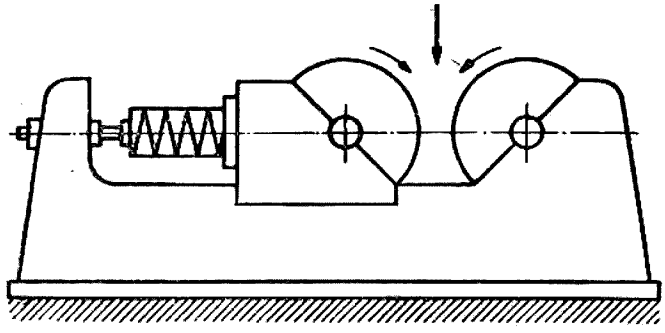
Rozdział drugi zawiera opis wyrobu niektórych środków pirotechnicznych. Ponieważ asortyment środków pirotechnicznych jest bardzo duży, w rozdziale tym podano opisy jedynie najbardziej charakterystycznych przypadków w technologii wytwarzania środków pirotechnicznych.

Rozdział I

NAJWAŻNIEJSZE OPERACJE W PRODUKCJI ŚRODKÓW PIROTECHNICZNYCH

§ 1. MIELENIE SUROWCÓW STOSOWANYCH W PIROTECHNICE

Niektóre surowce pirotechniczne przemysł dostarcza w postaci gotowej do użycia. Odnosi się to zwłaszcza do proszków i pyłów metali, których rozdrabnianie drogą walcowania, mielenia, rozpylania w stanie roztopionym lub frezowania wymaga stosowania specjalnej techniki i wykonuje się często w fabrykach zajmujących się wyłącznie tego rodzaju procesem. Takie natomiast surowce jak sole używane w pirotechnice (azotany, chlorany, chlorek amonowy i inne) przemysł chemiczny dostarcza zazwyczaj w stanie nieodpowiedniego rozdrobnienia, albo też surowce te ulegają w czasie transportu skawaleniu. I w jednym, i w drugim przypadku surowiec musi być zmielony i ewentualnie odsiany oraz wysuszony. Dlatego czynności mielenia takich materiałów stanowią typową operację wykonywaną w fabryce wyrobów pirotechnicznych



Rys. 60. Młyn walcowy

W pirotechnice do mielenia soli i innych surowców niemetalicznych stosuje się młyny walcowe, gniotowniki (biegacze), młyny kulowe, młyny udarowe.

M ł y n y w a l c o w e. Młyn walcowy (rys. 60)* wyposażony jest w dwa walce przeciwbieżne o tej samej średnicy. Materiał wsypuje się w szczelinę pomiędzy walcami, gdzie zostaje ściśnięty, zgnieciony i pokruszony na ziarna odpowiedniej wiel-

* W związku z koniecznością powoływania się w tekście na rysunki znajdujące się w tłumaczeniu A. Szydłowskiego, w „Dodatku" zastosowano ciągłość numeracji rysunków *(przyp. red.)*.

kości. Stopień zmielenia reguluje się wielkością szczeliny pomiędzy walcami. Młyn pracuje sprawnie jedynie wtedy, gdy średnica walców i wielkość kawałków podawanego na walce materiału pozostaje w odpowiednim do siebie stosunku. Jeżeli wymiary kawałków mielonego materiału są zbyt duże, siła tarcia może być niewystarczająca dla wciągnięcia materiału pomiędzy walce. W praktyce przyjmuje się średnicę walców $D = (20 — 25)\ d$, gdzie d oznacza średnicę kawałków mielonego materiału. Walce posiadające nacięcia lub zęby mogą mieć znacznie mniejszą średnicę.

Młyny walcowe stosuje się w pirotechnice rzadko. Służą one do mielenia na średnią grubość, mogą więc być przydatne na przykład do rozkruszania dużych zlepieńców azotanu sodowego. Małe typy młynów walcowych z walcami zaopatrzonymi w zęby są używane jako ziarnkownice do kruszenia na ziarna placków, np. prochu czarnego.

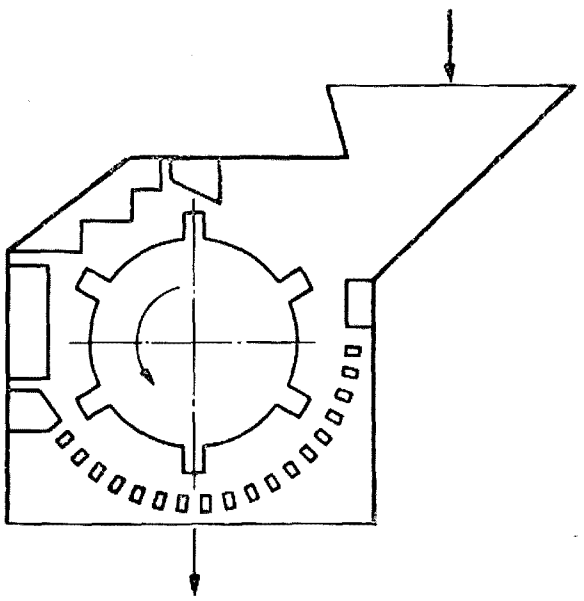
G n i o t o w n i k i. Gniotowniki, zwane również biegaczami, rzadko są stosowane w pirotechnice do mielenia. Częściej używane są jako mieszalniki. Są to maszyny ciężkie. Stosuje się je najczęściej do mielenia materiałów twardych o grubych ziarnach.

Opis gniotowników podano w następnym paragrafie przy omawianiu mieszania surowców do mas pirotechnicznych.

M ł y n y k u l o w e. Młyny kulowe stosuje się w pirotechnice najczęściej do mielenia żywic naturalnych i sztucznych oraz siarki, a więc do materiałów bardzo miękkich. Działanie młyna kulowego omówiono przy opisie techniki mieszania mas pirotechnicznych.

M ł y n y u d a r o w e. Młyny tego rodzaju są to najbardziej praktyczne i tanie maszyny do mielenia, bardzo wydajne i niewiele zajmujące miejsca. Nadają się do mielenia materiałów o średniej twardości, takich jak większość soli stosowanych w pirotechnice. Młyny te mielą sole na drobne cząstki.

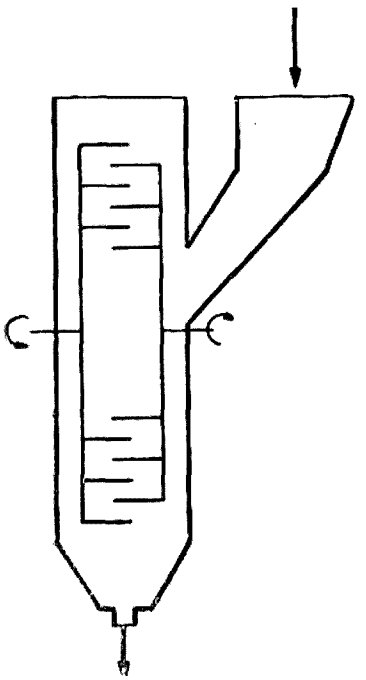
Młyn młotkowy posiada tylko jedną szybko obracającą się tarczę (w małych młynach do 2500 obrotów na minutę) uzbrojoną w kilka młotków — kołków stalowych umocowanych na obwodzie tarczy. Tarcza obraca się wewnątrz korpusu, do którego ścian przymocowano masyw-



Rys. 61. Młyn młotkowy

ne, kanciaste płyty stalowe. Mielony materiał dostaje się pomiędzy szybko obracające się młotki, a uderzając o nie i o ściany młyna zostaje rozbity, po czym poprzez sito wpada do skrzyni.

Dezyntegrator ma dwie tarcze obrotowe, zaopatrzone na obwodzie w kilka rzędów palców stalowych. Tarcze te obracają się z dużą prędkością w przeciwnych kierunkach. Materiał ulega rozdrobnieniu w wyniku uderzeń o palce. W obudowie tarcz jest umieszczona siatka, którą można wymienić na inną o odpowiedniej wielkości oczek i regulować w ten sposób stopień zmielenia.



Rys. 62. Dezyntegrator

Prostszą konstrukcję mają dyzmembratory, w których jedna z tarcz obraca się, a druga jest nieruchoma. Liczba obrotów tarczy ruchomej jest dwa razy większa niż w dezyntegratorze.

Młyny tego typu są bardzo wydajne, dając od kilkuset kilogramów do kilku ton zmielonego materiału na godzinę. Produkt zmielony jest stosunkowo drobny.

§ 2. MIESZANIE SUROWCÓW I MAS PIROTECHNICZNYCH

Mieszanie ręczne. Najprostszym sposobem mieszania zgrubnego jest mieszanie za pomocą łopaty, praktykowane zwykle w celu ujednolicenia partii surowca.

W razie potrzeby wymieszania kilku beczek surowca zsypuje się kolejno ich zawartość na jeden stożek na gładkiej podłodze (krytej ksylolitem, linoleum lub winileum). Następnie wybiera się surowiec łopatami poczynając od podstawy stożka i przesypuje się na wierzchołek następnego stożka. Po kilkakrotnym przesypaniu materiału wymieszanie można uznać za dostateczne. W przypadku większej ilości beczek zawierających surowiec z kilku partii stosuje się mieszanie krzyżowe. Dla przykładu opiszemy mieszanie dwóch partii surowca, z których każda zawiera po osiem beczek. Najpierw w wyżej omówiony sposób miesza się kolejno zawartość części beczek z obu partii, na przykład dwóch z jednej i dwóch z drugiej. Po zmieszaniu otrzymujemy cztery równowartościowe mieszaniny — w czterech oddzielnych stożkach lub przesypane do czterech beczek. Następnie mieszamy po jednej beczce z każdej jednolitej mieszaniny (razem cztery

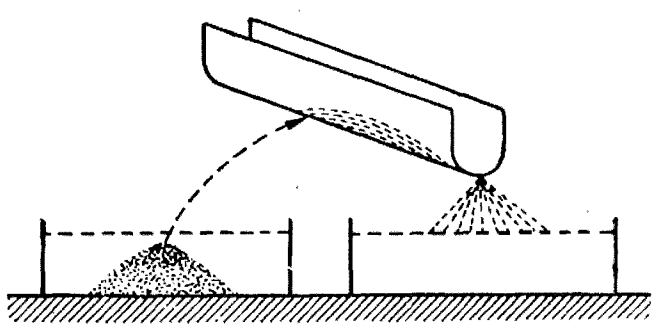
beczki) lub po cztery wycinki z każdego stożka usypanego. W ten sposób uzyskujemy jednolity materiał w całej masie.

Mieszanie przez sita. Znacznie większą dokładność daje mieszanie przez sita, stosowane niejednokrotnie przy wyrobie mas pirotechnicznych. Składniki zsypane do miski z metalu, który przy potarciu nie iskrzy, lub na stół przykryty ceratą, miesza się najpierw z grubsza ręcznie, po czym odbywa się mieszanie przez sita, którego dokonuje się w dwóch operacjach.

Do pierwszej operacji dobiera się sito gęste o wymiarach oczek nieznacznie tylko przewyższających wymiary ziarn najgrubszego składnika masy. Mieszaninę przeciera się (ale nie przesypuje) jeden raz przez to sito ręką w rękawicy lub posiłkując się kawałkiem drewna. Pierwsza operacja przecierania przez sito ma na celu rozbicie grudek i możliwie dokładne wymieszanie.

W celu ujednolicenia składu całej masy należy przeprowadzić drugą operację mieszania, polegającą na 2—4-krotnym przetarciu mieszaniny przez sita rzadkie. Do tej czynności dobiera się sita z oczkami o takich wymiarach, aby materiał miał tendencję do „samorzutnego" przesypywania się przez nie. O przesypywaniu można oczywiście mówić wtedy, gdy masa jest sucha, to jest, gdy nie zawiera rozpuszczalników lub składników ciekłych. Zazwyczaj stosuje się sita o 3—5 oczkach na centymetr. Należy przy tym pamiętać, aby przy kolejnym przesypywaniu masy z sita na sito następne, zsypywać masę w jeden punkt, tworząc w ten sposób stożek usypowy (rys. 63). Odpowiada to zasadzie mieszania omówionej przy opisie mieszania łopatą.

Błędem popełnianym często przy mieszaniu za pomocą sit jest stosowanie kilkakrotnego przecierania przez sito gęste oraz używanie zbyt gęstych sit do ujednolicania masy. Stwarza to niepotrzebny dodatkowy wysiłek dla mieszającego, a niejednokrotnie prowadzi nawet do rozdzielania się składników. Sita można tak dobrać, aby czynność wymieszania 3 — 5 kg masy ograniczyć do trzech przecierań trwających łącznie 15—20 minut.



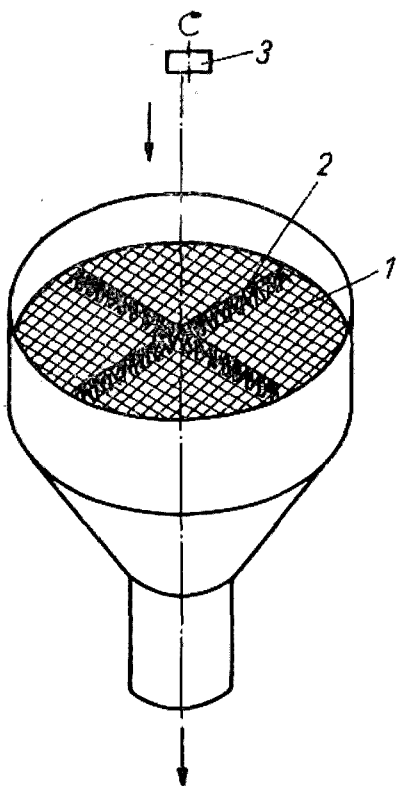
Rys. 63. Przesypywanie materiału z sita na sito

Jest pożądane, aby przy dobieraniu odpowiednich sit sprawdzać jednorodność masy w drodze analizy próbek pobranych z różnych miejsc masy.

W przypadku gdy do masy wprowadza się lepiszcze w postaci ciekłej (np. żywicę rozpuszczoną w rozpuszczalniku), należy to uczynić dopiero po starannym wymieszaniu stałych składników (przez sita gęste i rzadkie). Masę z lepiszczem w postaci ciekłej miesza się ręcznie i ewentualnie jeden raz przeciera przez sito bardzo rzadkie. Podobnie miesza się masy suche z rozpuszczalnikami.

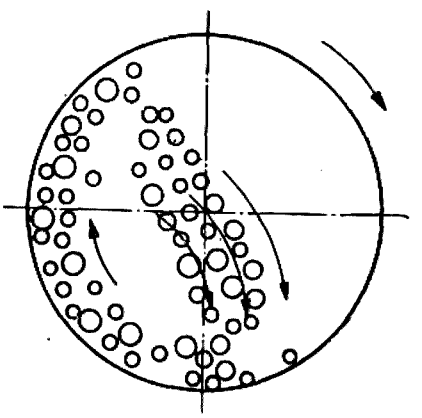
Istnieje również możliwość mieszania przez mechaniczne przecieranie materiałów przez sita (rys. 64). Mechaniczny mieszalnik sitowy posiada szczotki do przecierania masy przez sita, umieszczone na osi osadzonej mimośrodowo.

Przy mieszaniu mechanicznym obecność człowieka nie jest konieczna; stanowi to zaletę, gdyż czynność mieszania materiałów pirotechnicznych jest operacją niebezpieczną. Jednakże przy braku odpowiednich urządzeń — stosując sita z metali nie iskrzących, stoły gładkie i pokryte linoleum, bez gwoździ stalowych oraz ograniczając ilość materiału i liczbę osób pracujących — można tolerować ręczne mieszanie przez sita.



Rys. 64. Mechaniczny mieszalnik sitowy:
1 — sito; *2* — szczotka; *3* — mimośród

M i e s z a n i e w b ę b n a c h. Do mieszania mas pirotechnicznych stosuje się mieszalniki bębnowe (rys. 65). W urządzeniach takich bęben jest wprowadzany w ruch obrotowy. Przy odpowiedniej prędkości ruchu obrotowego bębna materiał przesypuje się i w ten sposób ulega wymieszaniu. Prędkość ruchu obrotowego bębna powinna być tak



Rys. 65. Mieszalnik bębnowy

dobrana, aby materiał odpadał od jego ścian jeszcze przed osiągnięciem pułapu. Przy zbyt małej prędkości materiał bywa podnoszony na małą wysokość i zsuwa się bez mieszania. Przy zbyt wielkiej prędkości siła odśrodkowa przyciska materiał do ścian bębna tak mocno, że materiał nie odpada z nich nawet po osiągnięciu pułapu; w tym przypadku materiał również nie zostaje wymieszany.

W praktyce przyjmuje się, że najkorzystniej jest, gdy ilość obrotów bębna na minutę wynosi:

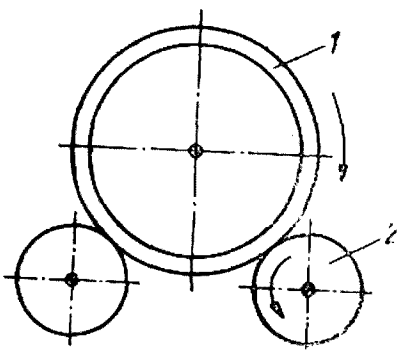
$$n = \frac{32}{\sqrt{d}},$$

gdzie d oznacza średnicę bębna w metrach.

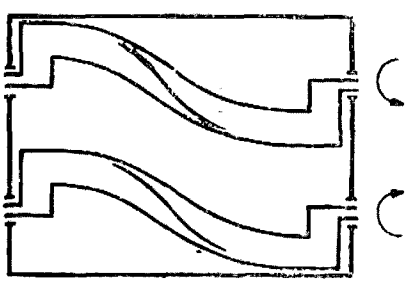
Szerokość bębna przyjmuje się mniejszą niż 1,5 średnicy. Niekiedy dla ułatwienia rozbicia mogących tworzyć się grudek, do masy dodaje się kule z twardego drewna o różnych wymiarach. Masa wraz z kulami powinna wypełnić nieco więcej niż $^1/_3$ pojemności bębna. Po ukończonym mieszaniu kule oddziela się od masy.

Do mieszania mas pirotechnicznych stosuje się bębny drewniane, bębny drewniane wyłożone skórą lub bębny z metali nie iskrzących przy tarciu.

Połączenie bębna z silnikiem jest najczęściej pasowe, przy czym silnik napędowy umieszcza się na zewnątrz pomieszczenia, w którym znajduje się mieszalnik. Niekiedy bęben mieszalniczy napędza się pośrednio, umieszczając go na dwóch wałkach (rys. 66), z których jeden jest luźny, a drugi napędowy.



Rys. 66. Bęben mieszalniczy z napędem pośrednim umieszczony na dwóch wałkach:
1 — bęben; *2* — wałek napędzający



Rys. 67. Koryto ugniatarki wyposażone w łopaty-mieszadła (widok z góry)

Mieszanie w ugniatarkach typu Wernera-Pfeiderera. Ugniatarka Wernera-Pfeiderera (rys. 67) jest wyposażona w dwie odpowiednio wygięte łopaty, obracające się w przeciwne strony w korycie o kształcie dwóch półcylindrów. Przy

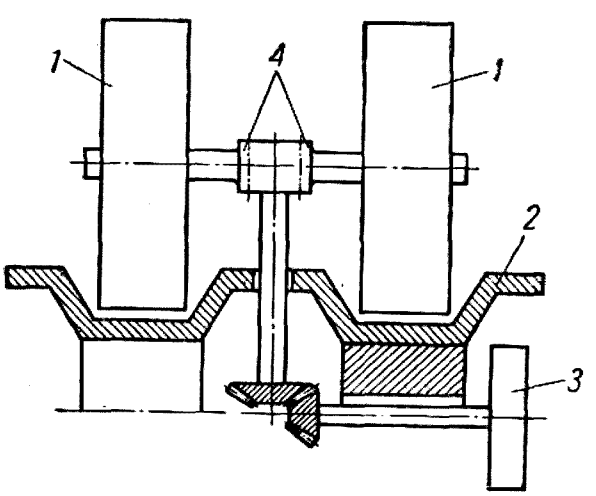
ruchu łopaty mieszana masa zostaje początkowo przyciśnięta do dna koryta i tam rozgnieciona; przy dalszym ruchu łopaty masa zostaje częściowo przesypana do drugiej części koryta, gdzie dostaje się pod drugą łopatę pracującą w podobny sposób.

Łopaty obracają się z różną prędkością, przy czym jedna z nich obraca się prawie dwa razy szybciej niż druga (w żadnym przypadku liczba obrotów jednej łopaty nie może być dokładnie wielokrotnością liczby obrotów drugiej). Ruch łopat może być zmieniany; mogą one obracać się do siebie i od siebie. Czas mieszania wynosi 15—30 minut. Po ukończonym mieszaniu koryto ugniatarki odwraca się za pomocą odpowiedniej śruby i puszcza w ruch łopaty, które wysypują zawartość ugniatarki do podstawionego naczynia.

Ściany ugniatarki są podwójne; pomiędzy nimi może przepływać gorąca woda; w ten sposób można prowadzić mieszanie mas na ciepło.

Ugniatarki mogą mieć pojemność od kilku do kilkuset i więcej litrów. Są one wysoce sprawnymi i wygodnymi mieszalnikami mas pirotechnicznych niezbyt suchych i sypkich.

Stosowanie zarówno dużych ugniatarek, jak i dużych biegaczy jest dopuszczalne tylko przy masach stosunkowo bezpiecznych (niektóre masy termitowe i dymne). Ze względu jednak na możliwość powstania pożaru urządzenia takie umieszcza się w odpowiednio zabezpieczonych, oddzielnych budynkach.



Rys. 68. Gniotownik:
1 — koła żeliwne; *2* — taca; *3* — kolo napędzające; *4* — przeguby

M i e s z a n i e m a s n a g n i o t o w n i k a c h. Gniotowniki (biegacze) stosuje się zazwyczaj do mieszania prochu czarnego (rys. 68). Gniotownik posiada masywną tacę, po której toczą się dwa ciężkie koła żeliwne zawieszone tak, że ich powierzchnie rozgniatające są odsunięte na określoną odległość od tacy. Zawieszenie kół jest elastyczne, a w razie spotkania przez nie zbyt grubego i twardego przedmiotu koła mogą unosić się w górę. Na powierzchnię tacy nasypuje się materiał, który ma być zmieszany; koła gniotownika mieszają go i rozgniatają. Za pomocą odpowiednich skrobaków zmieszany materiał przesuwa się na boki; inne skrobaki zgarniają go z powrotem pod koła.

Znane są dwa typy gniotowników; w jednym z nich obrót kół jest wywołany przez poruszającą się tacę, w innym koła są napędzane, podczas gdy taca jest nieruchoma. Wielką zaletą gniotowników jest możność dokonania w nich niezwykle dokładnego wymieszania masy przy jednoczesnym również dokładnym rozdrobnieniu jej składników. Wadą gniotowników natomiast jest duży ciężar ich urządzenia i duże zużycie energii na jednostkę mieszanej masy. Dlatego gniotowniki są stopniowo zastępowane przez inne bardziej wydajne urządzenia mieszalnicze, a nadal są stosowane wtedy, gdy (jak przy prochu czarnym) zależy nam na szczególnie dokładnym roztarciu i wymieszaniu masy. Mogą one być również stosowane do rozgniatania wstępnego przy mieleniu grubych materiałów.

§ 3. PRASOWANIE ELEMENTÓW PIROTECHNICZNYCH

Prasowanie elementów pirotechnicznych ma przede wszystkim na celu nadanie masie niezbędnych własności mechanicznych, zapewniających bezpieczny transport i użycie. Przez prasowanie osiąga się zmniejszenie prędkości palenia i powiększenie ciężaru właściwego — cechy na ogół pożądane w praktyce pirotechnicznej.

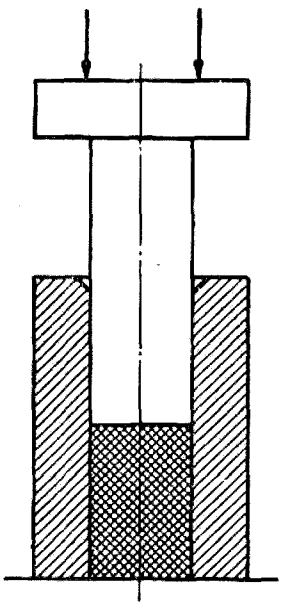
Masy pirotechniczne prasuje się w urządzeniach, które w najprostszej postaci składają się ze stempla i matrycy (rys. 69). Matrycę stanowi masywny cylinder stalowy (jeżeli stosuje się niezbyt duży nacisk prasowania, pożądane jest zastąpienie stali metalem nie iskrzącym, np. brązem) o dobrze wygładzonej (wypolerowanej) wewnątrz powierzchni, do którego dopasowany jest równie gładki stempel. Masę wsypuje się do matrycy, lekko wyrównuje się powierzchnię masy, po czym nakłada się stempel, ustawia całość na stole prasy i prasuje. Po sprasowaniu pod matrycę podstawia się cylinder i naciskając na stempel wyciska się sprasowany element pirotechniczny (rys. 70).

Duże elementy pirotechniczne, jak duże gwiazdy lub pochodnie, prasuje się w osłonach z papieru, z papieru bakelizowanego lub z blachy aluminiowej. Użycie osłony przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej elementów pirotechnicznych, zwłaszcza w wielu warstwach, oraz do zmniejszenia szybkości palenia masy.

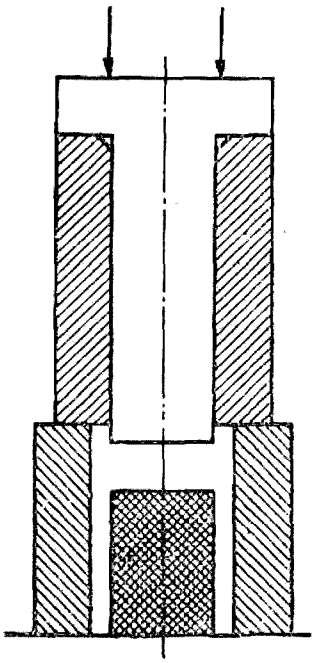
Dobierając materiał osłony należy dbać o to, aby był on dostatecznie wytrzymały i na tyle elastyczny, żeby zniósł bez szkody dość znaczne zwiększenie się objętości elementu pirotechnicznego po wyciśnięciu go z matrycy. Warunki te dobrze spełniają osłony z mocnego papieru nabojowego (używanego do wyrobu łusek nabojów myśliwskich). Duże znaczenie ma również dokładność

zwinięcia osłony papierowej. Osłonę powinno się wsuwać do otworu matrycy z pewnym oporem.

Ostatnio coraz częściej stosuje się osłony z papieru bakelizowanego (papieru przesyconego żywicą bakelitową). Papier nasycony żywicą zwija się w rurę i poddaje działaniu podwyższonej temperatury, co powoduje trwałe zahartowanie żywicy.



Rys. 69. Stempel i matryce do prasowania gwiazd



Rys. 70. Wyciskanie gwiazd z matrycy

Osłony z papieru bakelizowanego są mało elastyczne, ale dają się dokładnie obrabiać (toczyć) na odpowiedni wymiar. Do dużych osłon, zwłaszcza z papieru bakelizowanego, należy stosować matryce, które dzięki odpowiedniej konstrukcji mogą ścisnąć osłonę, tak że po zaprasowaniu i rozprężeniu masy pirotechnicznej powraca ona do pierwotnego wymiaru lub jedynie nieznacznie powiększa swoją objętość. W ten sposób udaje się uniknąć pękania osłon.

Ciśnienia, jakie stosuje się przy prasowaniu, zależą od bardzo wielu czynników, a przede wszystkim od stopnia wytrzymałości mechanicznej, jaki chcemy nadać kształtce z masy pirotechnicznej.

Jako orientacyjne wielkości ciśnienia stosowanego przy prasowaniu należy przyjąć:

dla pochodni bomb oświetlających 0,2—0,5 t/cm^2;
dla gwiazdek nabojów sygnalizacyjnych i oświetlających 2—3 t/cm^2;
dla smugaczy 5—15 t/cm^2.

Przy prasowaniu pochodni bomb oświetlających stosuje się małe ciśnienie dlatego, że pochodnie te nie są narażone na działanie znacznych sił bezwładności w czasie wyrzucania z osłony bomby i przy rozwijaniu się spadochronu. Inaczej jest w przypadku gwiazd nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych. Podczas wyrzucania gwiazdy z naboju działają na nią duże siły bezwładności. Gwiazda źle sprasowana może rozkruszyć się i dać kilka sygnałów zamiast jednego; rozkruszona gwiazdka może nawet wybuchnąć. Jeszcze większe ciśnienie stosuje się przy prasowaniu smugaczy z uwagi na duże siły bezwładności występujące w lufie podczas wystrzału. Pocisk ze smugaczem nie tylko rusza gwałtownie naprzód, ale równocześnie zaczyna się szybko obracać wokół własnej osi. Siły bezwładności i siła odśrodkowa mogłyby łatwo doprowadzić do rozpadnięcia się masy smugaczy, czemu zapobiega się przez stosowanie dużych ciśnień przy prasowaniu.

Podane wyżej wielkości ciśnienia przy prasowaniu stosuje się do mas suchych (masy smugowe) bądź zwilżonych jedynie nieznaczną ilością rozpuszczalnika (masy gwiazdek oświetlających i sygnalizacyjnych, masy pochodni oświetlających zawierających mały procent lepiszcza). Przy użyciu dużych ilości rozpuszczalnika, stosując „mokre", wybitnie plastyczne masy zawierające co najmniej kilka procent rozpuszczalnika, można przy wielokrotnie mniejszym nacisku osiągnąć znaczną gęstość prasowanych mas, a po wysuszeniu dużą ich wytrzymałość. Podstawową wadą prasowania mas „na mokro" jest długotrwałość procesu suszenia gotowych elementów pirotechnicznych; proces suszenia może trwać nawet miesiące. Z tych względów metodę prasowania „na mokro" stosuje się rzadko.

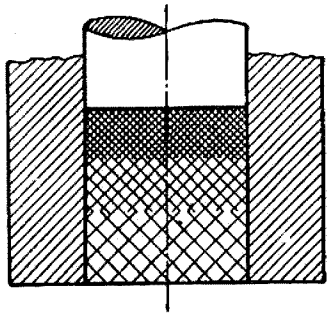
Prasowane „na sucho" kształtki pirotechniczne nie mają jednakowej gęstości w całej swej masie. Warstwa masy tuż pod stemplem jest sprasowana najściślej, a im dalej od czoła stempla, tym mniejsze są gęstości i zwartość masy (rys. 71). Należy więc ograniczać wysokość prasowanej masy. Na ogół — im większe jest ciśnienie prasowania, tym większa jest różnica między gęstością warstwy masy pod stemplem a gęstością warstwy najbardziej odległej od czoła stempla.

Przyjmuje się, że przy wyżej podanych ciśnieniach można prasować warstwy o następującej grubości maksymalnej:

150 mm — dla pochodni bomb oświetlających,
50 mm — dla gwiazdek oświetlających i sygnalizacyjnych,
10 mm — w przypadku smugaczy.

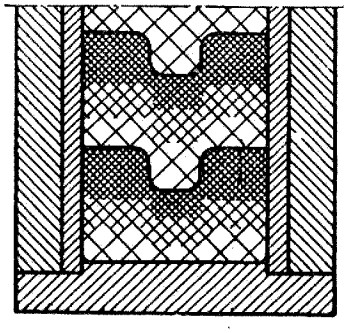
W razie potrzeby sporządzenia prasowanych kształtek pirotechnicznych o większych grubościach stosuje się prasowanie w kilku

warstwach. Toteż większość elementów pirotechnicznych prasuje się wielowarstwowo; wyjątek stanowią naboje sygnalizacyjne i oświetlające o kalibrze 26 mm. Prasowanie mas pirotechnicznych w wielu warstwach stwarza jednak szereg trudności; najistotniejszą z nich jest ta, że masy na granicy warstw są ze sobą słabo spojone, przy czym jedna z powierzchni (ta, na którą działał bezpośrednio stempel) jest silniej sprasowana. Poszczególne warstwy łatwo się więc rozdzielają, a proces palenia przenosi się z trudem na mocno zaprasowaną powierzchnię warstwy następnej. Aby usunąć te wady, stosuje się prasowanie warstwowe za pomocą stempli kształtowych (rys. 72).

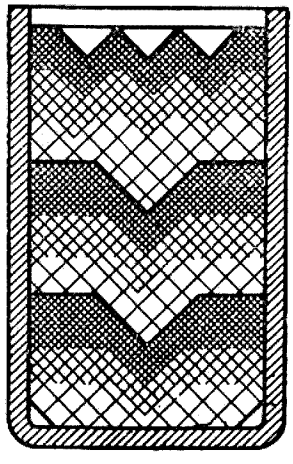


Rys. 71. Element pirotechniczny prasowany stemplem płaskim (zagęszczenie kresek oznacza większą gęstość prasowanej masy)

Prasowanie za pomocą stempli kształtowych daje lepsze złączenie poszczególnych warstw, które przy prasowaniu skośnymi powierzchniami czoła są znacznie mniej zbite. W tych miejscach proces palenia postępuje żywiej i łatwiej przenosi się z warstwy na warstwę. Na rysunkach 71, 72 i 73 przedstawiono przekroje elementów pirotechnicznych prasowanych stemplami o różnych kształtach.



Rys. 72. Element pirotechniczny prasowany stemplem kształtowym

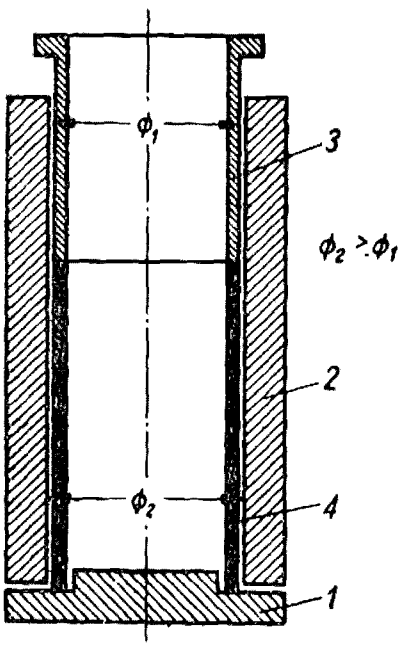


Rys. 73. Smugacz prasowany stemplem kształtowym

Należy również dodać, że masę podpałową i masy pośrednie prasuje się z reguły w jednej warstwie wraz z pewną ilością masy zasadniczej. W ten sposób ułatwia się przejście ognia do masy zasadniczej.

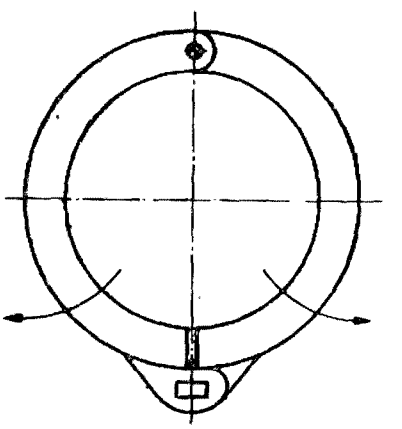
Konstruowanie matryc do prasowania dużych elementów pirotechnicznych (pochodni) jest dość kłopotliwe. Pomimo niskich ciśnień stosowanych przy prasowaniu ogólny nacisk przypadający na całą powierzchnię przekroju pochodni bywa znaczny i przekracza zwykle 100 ton. W tych warunkach wymiary matryc i ich ciężar stają się duże, co utrudnia posługiwanie się nimi.

Prasując elementy o średnich wymiarach stosuje się matryce w postaci cylindrów o grubych ściankach, przy czym ścianki te powinny wykazywać wewnątrz nieznaczną zbieżność (do 0,1 mm) ku górze. Zbieżność ta ułatwia wypychanie elementów po zaprasowaniu.



Rys. 74. Matryca stosowana do prasowania małych pochodni:
1 — podstawka; 2 — matryca; 3 — lejek; 4 — osłona pochodni

Na rysunku 74 przedstawiono matrycę służącą do prasowania bardzo małych (wąskich) pochodni w osłonie tekturowej. Stalowa matryca zaopatrzona jest w podstawkę i mosiężny lejek, który ułatwia sypanie masy w osłonę oraz stanowi prowadzenie

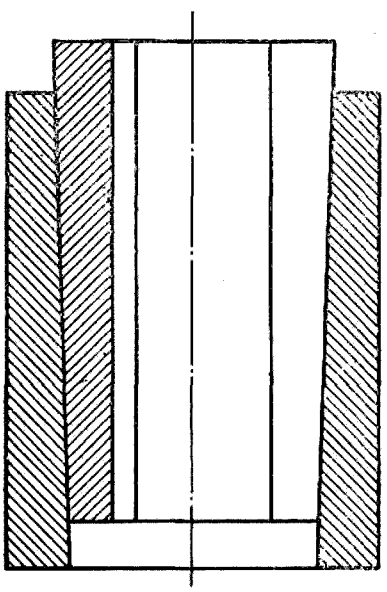


Rys. 75. Matryca otwierana

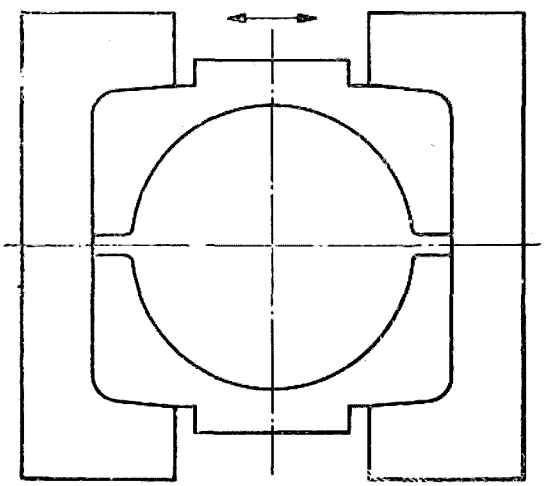
dla stempla. Przy prasowaniu pochodni w takich matrycach należy używać ściśle dopasowanych osłon, pamiętając o rozprężaniu się osłony w matrycy, a później poza matrycą.

Ze względu na powiększenie się objętości kształtek pirotechnicznych po zaprasowaniu stosuje się niekiedy matryce otwierane (rys. 75). Osłona, w której prasuje się masę, powinna być wówczas nieco szersza niż otwór matrycy; wkłada się ją w rozwartą matrycę i zaciska, po czym matrycę domyka się skoblami. Tak ściśnięta osłona rozpręża się po wyjęciu pochodni z matrycy do pierwotnej objętości albo staje się nieco szersza, lecz nie pęka.

Do bardzo dużych pochodni stosuje się niekiedy matryce złożone z dwóch cylindrów stalowych nasuwanych jeden na drugi (rys. 76), przy czym cylinder zewnętrzny, który jest osłoną matrycy, zaciska klinowo cylinder wewnętrzny, czyli matrycę właściwą. Matryca właściwa jest rozcięta pionowo na trzy części i posiada zewnętrzny kształt stożkowy. W celu przygotowania matrycy do prasowania ustawia się osłonę pochodni na podstawie matrycy, układa się trzy części matrycy wokół tej osłony, która posiada wewnątrz kształt stożkowy, i nasuwa na matrycę osłonę, po czym dociska się ją pod prasą. W ten sposób również osłona pochodni ulega ściśnięciu. Po zaprasowaniu masy i po wyciśnięciu matrycy właściwej wyjmuje się z łatwością sprasowany element.



Rys. 76. Matryca używana do prasowania średnich i dużych pochodni (wewnętrzna właściwa matryca jest rozcięta w kierunku pionowym na trzy części)



Rys. 77. Matryca dzielona w kształcie bloku objętego uchwytami stalowymi (widok z góry)

Inny rodzaj matrycy, matrycę dzieloną, przedstawia rysunek 77. Matrycę właściwą stanowi przecięty na połowy blok stalowy z wydrążeniem w kształcie cylindra. Blok obejmują uchwyty stalowe. Po prasowaniu zdejmuje się uchwyty i rozbiera matrycę.

Prasowanie małych elementów pirotechnicznych (smugaczy) wykonuje się w zespołach matryc ujętych w jednej oprawie. Do takiego zespołu, zwanego zwykle łyżką, należy mieć odpowiedni zestaw stempli. W tym przypadku masy dozuje się w matryce (z reguły objętościowo).

Maszyny do prasowania elementów pirotechnicznych. Prasowanie elementów pirotechnicznych wykonuje się za pomocą pras śrubowych, pras mimośrodowych, tabletkarek i pras hydraulicznych.

Prasy ręczne śrubowe stosuje się najczęściej przy operacjach montażowych; mogą one na przykład służyć do wciskania spłonek zapalających w łuski nabojów sygnalizacyjnych, do wsuwania pochodni ze spadochronem w osłony blaszane lotniczych bomb oświetlających itp. Natomiast przy prasowaniu elementów pirotechnicznych stosuje się je bardzo rzadko, gdyż dają one bardzo nieznaczny nacisk, nie przewyższający zwykle 3 ton.

Prasy mimośrodowe są również coraz rzadziej stosowane w pirotechnice. Prasy te charakteryzuje mały skok tłocznika, nie pozwalający na prasowanie dużych elementów pirotechnicznych. Uderzenie tłoka jest gwałtowne, również gwałtownie ustępuje nacisk, w wyniku czego masa pirotechniczna zostaje sprasowana nierównomiernie i rozpręża się znacznie po ustąpieniu nacisku. Wreszcie — za pomocą prasy mimośrodowej można prasować na określoną grubość, a nie na określony nacisk. Dlatego przy prasowaniu przypadkowo zbyt dużej lub zbyt małej odważki masy uzyskuje się zbyt dużą lub zbyt małą gęstość sprasowanego elementu lub warstwy masy, co może w procesie palenia elementu stać się przyczyną zakłóceń, jak na przykład rozsypanie się gwiazdki, zbyt długi lub zbyt krótki czas palenia. Aby choć w części usunąć tę wadę, stół prasy mimośrodowej czyni się ruchomym i opiera się go na ramieniu dźwigni dwuramiennej, której drugie ramię obciąża się odpowiednim ciężarem. Przy nacisku przekraczającym właściwą miarę (przy zbyt dużej odważce masy w matrycy) stół uchyla się i masa zostaje sprasowana pod właściwym naciskiem.

Tabletkarki są również stosowane w pirotechnice jedynie w wyjątkowych przypadkach (na przykład przy niektórych sposobach wyrobu smugaczy).

Najbardziej uniwersalnymi maszynami do prasowania elementów pirotechnicznych są prasy hydrauliczne, zwłaszcza prasy z napędem indywidualnym. Zalety ich stanowią: duży skok tłocznika, możność regulowania siły nacisku i czasu jego trwania oraz łatwość sterowania zza osłony pancernej.

Rozdział II

WYRÓB NIEKTÓRYCH RODZAJÓW ŚRODKÓW PIROTECHNICZNYCH

§ 1. WYRÓB ŚRODKÓW ZAPALAJĄCYCH

Środki zapalające stały się od czasu drugiej wojny światowej ważnym środkiem niszczenia. Ich rozwój może być w pewnej mierze świadectwem znaczenia środków pirotechnicznych w technice wojennej.

Bomby zapalające nie są jedynym środkiem zapalającym. Technika wojenna posługuje się ponadto pociskami zapalającymi, miotaczami płomieni, fugasami itp.

Spośród środków zapalających zyskują ostatnio na znaczeniu środki, których ładunek stanowią ciekłe paliwa zagęszczone (napalm). Ponieważ wyrób takich mas oparty jest o technologię zbliżoną raczej do technologii wyrobu paliw ciekłych, mydeł i smarów, przeto opisu ich wyrobu nie podajemy.

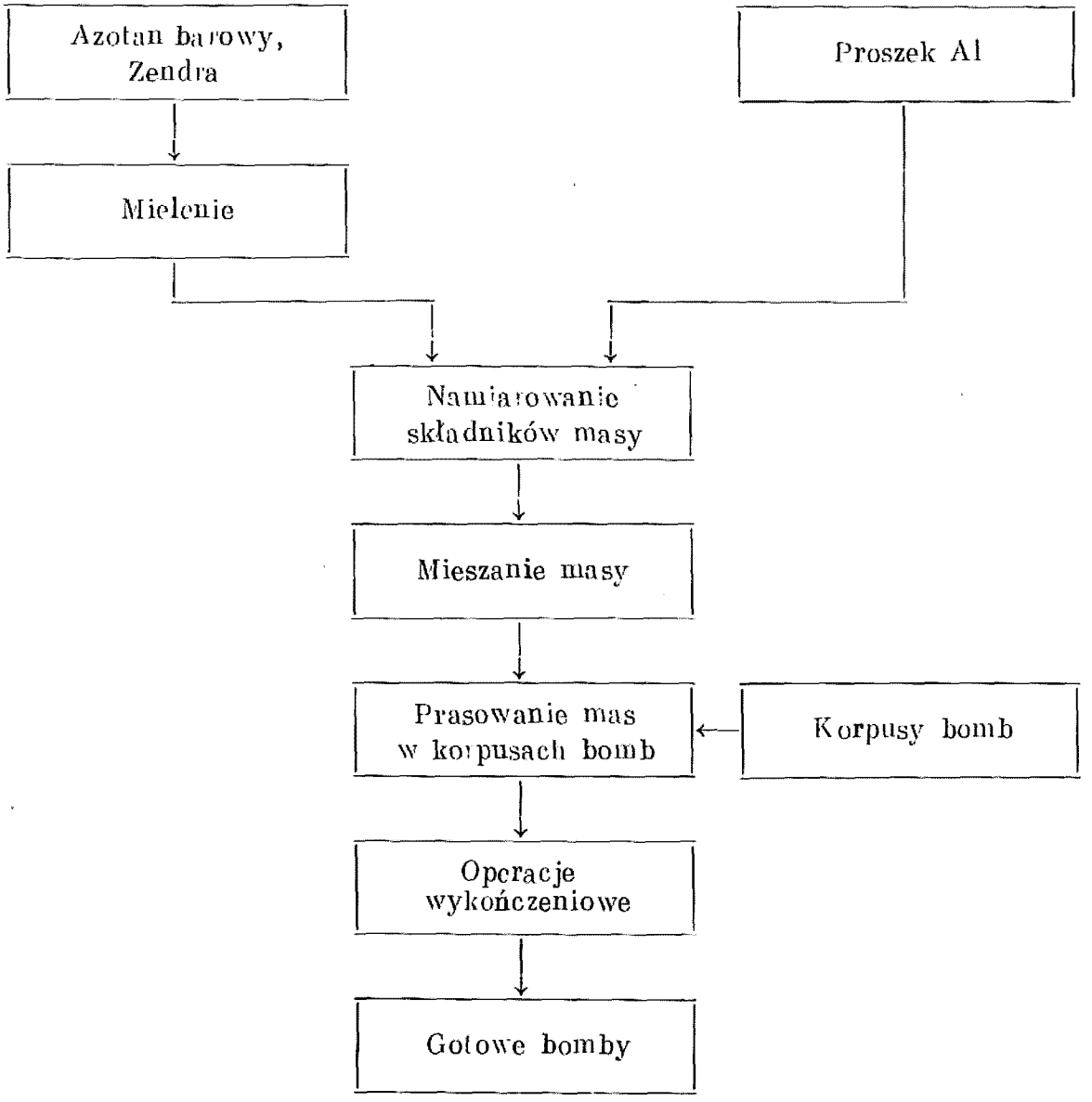
P r o d u k c j a b o m b z ł a d u n k i e m t e r m i t o w y m*

Schemat produkcji bomb zawierających masy termitowe przedstawiony jest na rysunku 78. W celu otrzymania masy termitowej odważa się i miesza w ugniatarce — zendrę, proszek aluminiowy (lub gotowy termit), azotan barowy oraz lepiszcze. Gotową masę termitową wsypuje się porcjami w osłonę bomby i sprasowuje. Po zamknięciu otworów gazowych bomb, malowaniu, znakowaniu i wkręceniu korków w gniazda na zapalnik, bomby pakuje się do skrzyń.

W y p a l a n i e z e n d r y. Surowcem do wyrobu zendry są dostarczone przez huty młotowiny stalowe, które w fabryce termitów przepala się w piecach muflowych lub obrotowych. Młotowiny w miarę wypalania przekształcają się w produkt o składzie zbliżonym do Fe_3O_4, a jednocześnie następuje usunięcie zanie-

* Patrz rysunki bomb zapalających z ładunkiem termitowym (Szydłowski).

czyszczeń. Po wyjęciu z pieca zendrę poddaje się odsiewaniu przez sita o 10—40 oczkach na cm^2 (najczęściej o 20 oczkach). Pozostałość na sicie stanowi zendrę dobrą. Część materiału, która przeszła przez sito, stanowi nieużyteczny odpad, gdyż zawiera mniej żelaza niż zendra gruba i ma wiele zanieczyszczeń, a jej ciężar



Rys. 17. Schemat bomb zapalających termitowych lub elektronowych

usypowy jest mały. Dobra zendra termitowa powinna mieć ciemną, prawie czarną barwę, duży ciężar właściwy i znaczną twardość. Pożądane jest, aby zawartość żelaza w zendrze wynosiła

68—73%. Zendra o takich cechach daje termit wolno palący się i wydzielający przy paleniu wiele ciekłego żelaza.

Wyrób proszku aluminiowego. Proszek aluminiowy używany do wyrobu termitów jest w postaci granulek (może być również użyte aluminium w postaci ziarn otrzymanych techniką frezowania).

Aluminium cechuje stosunkowo niewysoka temperatura topnienia (658°C), pozwalająca na łatwe stapianie go w tyglach ogrzewanych palnikami ropnymi lub w piecach elektrycznych. Ciekłe aluminium rozpyla się na powierzchnię wody lub na szybko obracające się tarcze (ten ostatni sposób daje zwykle metal bardziej utleniony). Otrzymuje się w ten sposób granulki o różnej wielkości, dobierając jednak odpowiednio wielkość dyszy i temperaturę aluminium można otrzymać pewną optymalną ilość granulek o najodpowiedniejszej wielkości. Granulki poddaje się odsiewaniu na sitach wibracyjnych połączonemu z jednoczesnym suszeniem. Zależnie od rodzaju wyrobów pirotechnicznych (bomb oświetlających, mas termitowych) dobiera się granulki odpowiedniej wielkości.

Podczas wyrobu proszku aluminiowego należy zwrócić szczególną uwagę na dobre wysuszenie granulek, gdyż decyduje ono o stopniu utleniania się aluminium.

Proszek aluminiowy i zendra, oddzielnie lub zmieszane na termit, przesyła się do zakładu produkującego środki zapalające.

Przygotowanie azotanu barowego. Azotan barowy bywa często dostarczany w postaci dużych kryształów i dlatego powinien być zmielony. Najodpowiedniejsze do tego celu są młyny udarowe, których opis podano na str. 293. Należy dodać, że azotan barowy nie jest higroskopijny.

Azotan barowy jest substancją w znacznym stopniu trującą. Dlatego obsługa młyna powinna być zmieniana co miesiąc, a stan jej zdrowia powinien być możliwie często kontrolowany. Robotnicy obsługujący młyny powinni pracować w maskach pyłochłonnych; czas ich pracy należy ograniczyć.

Odważanie surowców do wyrobu masy termitowej. Surowce pobrane z magazynu przechowuje się zwykle przez dobę w suchych i ciepłych magazynach podręcznych, gdzie osiągają temperaturę pomieszczeń produkcyjnych (nie zachodzi wówczas obawa kondensowania się pary wodnej na tych materiałach). Następnie surowce przenosi się do pomieszczenia, gdzie odbywa się odważanie porcji surowców do mieszalników. Czynność ta jest łatwa, wymaga jednak prowadzenia właściwej kontroli. Książki produkcyjne powinny zawierać numery świa-

dectw odbioru surowców, jak również numery ich partii. Naczynia, w których odważa się dany surowiec, powinny mieć jednakową tarę; powinny odróżniać się znakami lub barwą od naczyń używanych do odważania innych surowców. Numery partii surowców powinny być przekazywane do dalszych operacji, aby w razie niewłaściwego działania wyrobu istniała możliwość ustalenia, jaki surowiec lub jaka operacja spowodowała powstanie braków.

Należy podkreślić, że do uzyskania wyrobów o jednakowych cechach niezbędne jest dostarczanie do produkcji możliwie dużych, jednolitych partii surowców. W razie otrzymania małych partii surowca (jeżeli np. beczki zawierają proszek aluminiowy o nieco różnym rozdrobnieniu) należy w magazynie podręcznym (lub niekiedy w magazynie zwykłym) wymieszać niejednolity surowiec łopatą i przygotować w ten sposób większe partie o jednolitym składzie.

Odważanie różnych surowców wykonuje się zwykle w jednym pomieszczeniu; jednak jeżeli to jest możliwe, należy oddzielić odważanie utleniaczy od odważania substancji palnych. Przy produkcji masowej odważanie surowców przed operacją mieszania może być wykonywane bezpośrednio w magazynach lub w pomieszczeniach przeznaczonych do przygotowania surowca (w pomieszczeniach młynów i w sitowniach). Oczywiście magazyny lub wspomniane pomieszczenia powinny być odpowiednio ogrzane, aby zapewnić wysuszenie surowca.

M i e s z a n i e m a s t e r m i t o w y c h. W czasie tej operacji albo miesza się ze sobą wszystkie składniki mas termitowych (zendrę, proszek aluminiowy, azotan barowy, lepiszcze), albo też otrzymany gotowy termit poddaje się zmieszaniu z dodatkowym utleniaczem, dodatkową substancją palną i lepiszczem.

Masy termitowe można mieszać przecierając je ręcznie przez sita albo — co stosuje się najczęściej — przez mechaniczne mieszanie w bębnach mieszalniczych lub w ugniatarkach typu Wernera-Pfeiderera. Wybór sposobu mieszania zależy od wielkości produkcji i od posiadanych urządzeń.

Masy termitowe albo prasuje się bezpośrednio w skorupach bomb, albo też elementy sprasowuje się oddzielnie, następnie wkłada się je do skorup i dociska. Prasowanie ładunków termitowych ma na celu nadanie masom odpowiedniej wytrzymałości, a przez to zapewnienie niezmienności ładunku podczas transportu i w chwili użycia, jak również zwiększenie gęstości ładunku.

P r a s o w a n i e m a s t e r m i t o w y c h. W przypadku prasowania masy termitowej bezpośrednio w korpusach bomb —

do blaszanego lub elektronowego korpusu bomby zapalającej ujętego w odpowiednią matrycę (lub bez matrycy) sypie się miarkę masy, po czym zakłada się stempel, korpus bomby ustawia na stole prasy hydraulicznej lub mechanicznej i masę sprasowuje się; po sprasowaniu masy wyjmuje się stempel, wsypuje następną miarkę masy i powtarza operację tyle razy, ile jest warstw. Jeżeli ustawić obok siebie prasy w liczbie odpowiadającej liczbie prasowanych warstw, a między prasami rozmieścić stanowiska dozowania masy, to przekazując korpusy bomb kolejno z każdej operacji do następnej (z prasy na dozowanie i dalej na następną prasę) można zorganizować pracę ciągłą i osiągnąć dość znaczną jej wydajność. Jako podstawę do obliczania wydajności można przyjąć wydajność jednej prasy, wynoszącą 20—40 zaprasowań na minutę.

Bomby elektronowe nie posiadające korka dennego prasuje się poczynając od części tylnej, inne bomby prasuje się poczynając od głowicy.

Stemple są zazwyczaj kształtowe; ostatni stempel ma czoło płaskie. Bomby dużych i średnich wymiarów prasuje się najczęściej na jednej prasie hydraulicznej, stosując kolejne namiarowanie i zmieniając stemple na coraz krótsze.

Słupki masy termitowej można również prasować oddzielnie w matrycach wielogniazdowych. Sprasowane słupki wkłada się do korpusów bomb ujętych w matryce i dociska na prasie.

Operacje ostateczne. Po napełnieniu korpusów bomb masami termitowymi zamyka się je korkami dennymi, umocowuje stabilizatory, otwory gazowe wypełnia się odpowiednią mastyką, oczyszcza się korpusy bomb, poprawia pokrycie farbą, znakuje, przekazuje do ostatecznej kontroli i odbioru, po czym pakuje się je do skrzyń drewnianych.

§ 2. WYRÓB ŚRODKÓW OŚWIETLAJĄCYCH I SYGNALIZACYJNYCH

Środki oświetlające i sygnalizacyjne stosowane są do oświetlania terenu w nocy względnie do przekazywania sygnałów świetlnych. Należą do nich lotnicze bomby oświetlające, pociski, rakiety, naboje oświetlające i sygnalizacyjne itp. Zawierają one jako podstawowy element pirotechniczny pochodnię lub gwiazdki, spalające się w czasie od kilku sekund do kilku minut (zależnie od rodzaju środka). Wyrób bomb oświetlających różni się znacznie od wyrobu nabojów oświetlających lub sygnalizacyjnych. Ciężar pochodni bomby oświetlającej mierzy się zwykle dziesiątkami kilogramów, ciężar zaś gwiazdki wyraża się dziesiątkami gramów. Zachodzą

również znaczne różnice w konstrukcji tych środków. Dlatego wyrób bomb oświetlających oraz nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych omówimy oddzielnie.

Wyrób lotniczych bomb oświetlających

Masy oświetlające. W czasie drugiej wojny światowej nastąpił znaczny rozwój w technice wyrobu środków oświetlających. Przez zastosowanie mas o nowym składzie i zwiększenie wymiarów bomb oświetlających powiększono światłość bomb z kilkuset tysięcy kandeli do kilku milionów kandeli, a więc prawie dziesięciokrotnie. Skład mas oświetlających był poprzednio oparty na pyle i proszku aluminiowym oraz na azotanie barowym. ostatnio natomiast coraz śmielej zaczęto przechodzić na masy zawierające magnez (lub stop aluminium — magnez) i azotan sodowy. Ponieważ magnez znacznie łatwiej łączy się z tlenem powietrza niż aluminium, zawartość metalu można było zwiększyć niemal dwukrotnie. Przez wprowadzenie bardziej wydajnego utleniacza, jakim jest azotan sodowy (współczynnik tlenowy azotanu sodowego wynosi 47%, azotanu barowego zaś 30%), poprawiono w pewnej mierze bilans tlenowy mas oświetlających.

Skład zwykłych mas oświetlających do lotniczych bomb oświetlających był następujący: 50—40% azotanu sodowego, 45—55% proszków metali (przeważnie magnezu lub stopu aluminium—magnez) oraz 2—8% substancji wiążących. Światło tych mas było żółtawe.

Dawne recepty oparte na azotanie barowym i aluminium (oraz siarce) pozostały jednak nadal aktualne. Stosowano je wówczas, gdy istniały trudności zabezpieczenia mas przed wilgocią lub gdy środki oświetlające przeznaczone były do oświetlenia powierzchni morza (w tym przypadku światło białe stwarzało lepsze warunki obserwacji).

Stosowanie recept opartych na skłonnym do korozji magnezie i higroskopijnej saletrze wymagało zabezpieczania mas oświetlających w bombach przed szkodliwymi wpływami wilgoci.

Przede wszystkim z recept mas zasadniczych, pośrednich i podpałowych usunięto popularną ongiś siarkę, która, zwłaszcza wobec wilgoci, bardzo szybko reaguje z magnezem (ale prawie nie reaguje ze stopem AM złożonym z 50% aluminium i 50% magnezu). Z tych samych względów zrezygnowano z mas podpałowych opartych na prochu czarnym, który również zawiera siarkę. Stosowano zatem masy podpałowe oparte na czteronitrokarbazolu, materiale o własnościach zbliżonych do prochu czarnego, albo masy łatwopalne oparte na magnezie, azotanie potasowym i iditolu. Jedną z najlepszych mas tego rodzaju jest masa Bystrowa o składzie: 75% azotanu potasowego, 15% magnezu, 10% iditolu.

Produkcja mas oświetlających, opartych na higroskopijnym azotanie sodowym, wymaga zwrócenia bacznej uwagi na warunki pracy przy wyrobie i prasowaniu. Szczególnie należy dbać o to, aby wilgotność względna powietrza pomieszczeń produkcyjnych została utrzymana poniżej wilgotności powietrza nad nasyconym roztworem saletry sodowej (wilgotność względna powietrza nad nasyconym roztworem $NaNO_3$ wynosi 77% w temperaturze pokojowej). Ten warunek stwarza konieczność odpowiedniego ogrzewania pomieszczeń produkcyjnych, ponieważ w miarę podnoszenia temperatury powietrza bardzo szybko zmniejsza się jego wilgotność względna, chociaż bezwzględna zawartość wilgoci pozostaje niezmieniona.

Ze względu na zawartość higroskopijnych składników mas konstrukcje pochodni i bomb oświetlających muszą przewidywać stosowanie zabezpieczających przed wilgocią uszczelek, lakierowań ochronnych i szczelnych osłon blaszanych; nawet zewnętrzne opakowanie bomb powinno być bardzo staranne i możliwie szczelne.

Znaczną trudność przy produkcji bomb oświetlających przedstawia utrzymanie właściwego czasu palenia ich ładunku, zwłaszcza przy stosowaniu recept opartych na łatwo i szybko spalających się proszkach magnezu i na pyle stopu AM.

Czas palenia pochodni oświetlających reguluje się wielkością nacisku przy prasowaniu i składem masy, przy czym należy pamiętać o tym, że prędkość palenia powiększa się w miarę przejścia z aluminium na stop AM i na magnez. Przedłużenie czasu palenia osiąga się przez zwiększenie wymiarów ziaren metalu, zwiększenie zawartości lepiszcza i powiększenie nacisku podczas prasowania mas. Wybranie czynnika regulującego prędkość palenia zależy od konkretnych warunków produkcji; najmniej wskazana jest zmiana nacisku prasowania, gdyż zmniejszenie nacisku prasowania może być powodem niedostatecznej wytrzymałości mechanicznej elementu i wykruszania się masy podczas palenia, powiększanie zaś nacisku prasowania stwarza trudności w technologii produkcji.

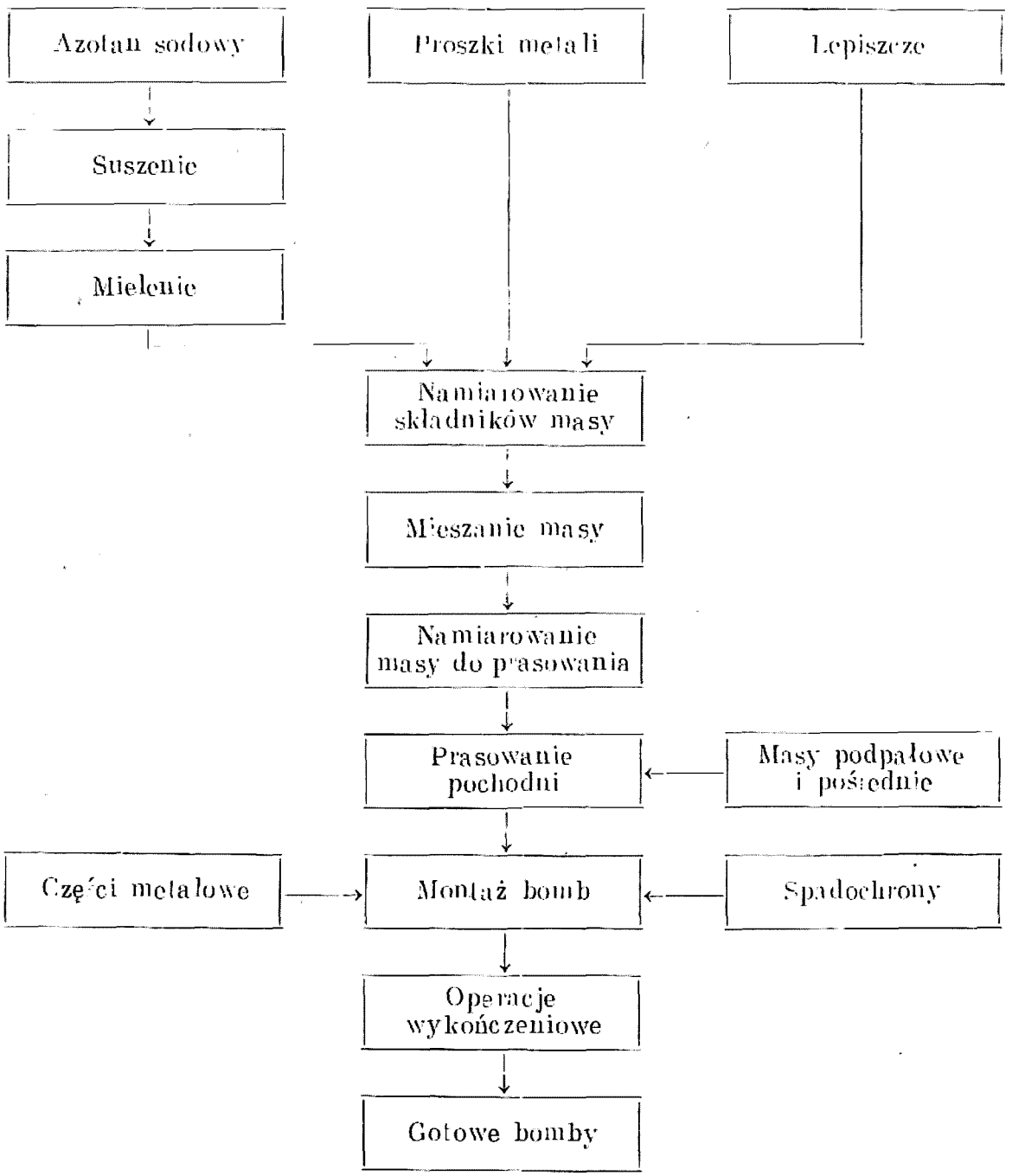
Aby uniknąć zmian w składzie masy lub w technice prasowania, zaleca się w miarę możliwości stosowanie ujednoliconych partii proszków metali, gdyż wielkość i kształt cząstek metalu wpływają zarówno na czas palenia, jak i na jego charakter, a przez to na efekt świetlny elementu pirotechnicznego.

P r o d u k c j a b o m b o ś w i e t l a j ą c y c h obejmuje następujące kolejne operacje:

— przygotowanie surowców: suszenie i mielenie utleniaczy i ewentualne rozdzielenie proszków metali na frakcje według rozdrobnienia;

— odważanie składników i mieszanie masy zasadniczej i masy podpałowej, prasowanie oraz uzbrajanie pochodni;
— montaż bomby;
— operacje ostateczne: malowanie, znakowanie. pakowanie;
— odbiór.

Schemat produkcji lotniczych bomb oświetlających przedstawiono na rysunku 79.



Rys. 79. Schemat produkcji lotniczych bomb oświetlających

Przygotowanie składników mas. Załóżmy, że masa zasadnicza pochodni oświetlającej składa się z azotanu sodowego, proszku aluminiowego, pyłu stopu AM i oleju mineralnego jako lepiszcza (w niewielkim procencie).

Dostarczane proszki metali powinny być nie tylko o odpowiedniej czystości, ale również o właściwym rozdrobnieniu i kształcie ziaren. Kontrola techniczna powinna przy odbiorze sprawdzić jakość surowca. Ze względu na znaczny wpływ kształtu i stopnia rozdrobnienia ziaren na czas palenia masy — przed użyciem proszków do produkcji poddaje się je ścisłej analizie sitowej, przeprowadza się korektę rozdrobnienia przez dodanie proszków o odpowiednim rozdrobnieniu z innych partii metalu, wreszcie sprawdza się czas palenia i światłość próbnie wykonanej pochodni. W razie otrzymania partii proszków metali bardzo źle odsianych należy je odsiać albo posortować na frakcje o wąskich granicach rozdrobnienia. Wydzielone frakcje należy zmieszać w proporcji dającej najlepszy efekt świetlny.

Należy przypomnieć, że czynności mieszania i odsiewania bardzo drobnych pyłów metalicznych są bardzo niebezpieczne. Pył metalu tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową, która może łatwo zdetonować od iskry lub płomienia.

Azotan sodowy po wysypaniu z drewnianych beczek ma postać dużych, wilgotnych i zlepionych brył krystalicznych. Wymaga on wysuszenia i zmielenia (w przypadku stosowania niehigroskopijnego azotanu barowego czynność suszenia zwykle odpada). Suszenie azotanu sodowego można przeprowadzać w specjalnych suszarkach (np. obrotowych), najczęściej jednak azotan suszy się przez wyłożenie go na stoły ustawione w dobrze ogrzanych i wentylowanych pomieszczeniach. Przy tym sposobie można czas suszenia skrócić przez użycie nagrzewnic parowych lub elektrycznych, kierując ogrzane powietrze bezpośrednio na materiał. Wysuszony surowiec należy zemleć, przy czym do mielenia saletry stosuje się najczęściej młyny udarowe.

Odważanie składników mas oświetlających. Wysuszony i zmielony azotan sodowy, odpowiednie frakcje proszków metali oraz lepiszcze przesyła się do pomieszczeń, w których odbywa się operacja odważania. I tutaj podobnie jak w magazynach przestrzega się (przy intensywnej produkcji) zasady odważania utleniaczy i substancji palnych w oddzielnych pomieszczeniach lub co najmniej na oddzielnych stołach.

Składniki odważa się w przeznaczonych dla danego składnika naczyniach i przekazuje do mieszania.

Mieszanie mas oświetlających. Masy oświetlające miesza się w ugniatarkach lub mieszalnikach bębno-

wych umieszczonych w wydzielonych komorach, gdyż operacja ta grozi niebezpieczeństwem pożaru lub wybuchu.

W okresie drugiej wojny światowej w Niemczech dokonano próby łączenia operacji suszenia azotanu sodowego i mieszania saletry z lepiszczem. W tym celu do ugniatarki wprowadzano azotan sodowy i lepiszcze (wosk sztuczny, wazelinę, olej mineralny), uruchamiano ugniatarkę i jednocześnie ogrzewano ją, przepuszczając gorącą wodę przez płaszcz otaczający koryto ugniatarki. W podwyższonej temperaturze łatwo rozpadały się zlepieńce saletry, która wysychała, a lepiszcze przenikało do kryształów azotanu. W ten sposób połączono operacje suszenia i mielenia utleniacza, osiągając dobre pokrycie saletry lepiszczem, co zabezpieczało masę oświetlającą przed zawilgoceniem.

Masy podpałowe i masy pośrednie miesza się podobnie jak masę zasadniczą.

P r a s o w a n i e p o c h o d n i. Pochodnie bomb oświetlających prasuje się za pomocą pras hydraulicznych. Duże pochodnie wymagają ciężkich matryc trójdzielnych o ścianach wzmocnionych przez nasuwaną na nie osłonę stalową (rys. 76). Matrycę taką podsuwa się do stołu na wózku.

Pochodnie średniej wielkości (do 20 kg) można prasować w matrycach o kształcie cegów.

Do prasowania pochodni stosuje się stemple kształtowe. Prasuje się je w kilku warstwach z tym, że pierwsza warstwa (licząc od czoła pochodni) zawiera kolejno masę podpałową, masę pośrednią i masę zasadniczą, następne zaś warstwy — tylko masę zasadniczą.

Po zaprasowaniu pochodni czoło jej nakrywa się krążkiem kartonowym z wyciętym otworem, który przypada bezpośrednio pod ładunkiem prochowym bomby. Przy nie dość łatwo zapalających się masach podpałowych pokrywa się je zamazką z mączki prochowej zlepionej roztworem kleju zwierzęcego lub roztworem gumy arabskiej.

Po uzbrojeniu czoła pochodnię odwraca się, przycina jej osłonę na odpowiedniej wysokości, nakłada i umocowuje denko z uszkiem do zaczepienia linek spadochronu. Przycięcie osłony wykonuje się za pomocą specjalnego przyrządu, przy czym w celu zmniejszenia podczas cięcia niebezpiecznego tarcia osłonę smaruje się olejem mineralnym.

M o n t a ż b o m b o ś w i e t l a j ą c y c h. Przed przystąpieniem do montażu bomb oświetlających wykonuje się operacje przygotowawcze, jak sprawdzanie i ewentualnie oczyszczanie oraz pomalowanie osłon, przewinięcie i przesypanie talkiem spadochronów, napełnienie woreczków prochem itp. Niektóre z tych operacji przygotowawczych są niebezpieczne, jak na przy-

kład natryskowe pokrywanie farbą lub napełnianie woreczków prochem. Dlatego operacje te wykonuje się bądź w oddzielnych budynkach, bądź w specjalnie zabezpieczonych pomieszczeniach.

Następnie wkłada się do osłony bomby kolejno woreczek z ładunkiem prochowym i pochodnię z doczepionym do niej spadochronem, wreszcie układa się i uszczelnia denko i przymocowuje do osłony. Wreszcie poprawia się pomalowanie osłony, znakuje, pakuje do skrzyń i przekazuje do odbioru i do magazynu.

Zasady elaboracji pocisków oświetlających

Pocisk moździerzowy oświetlający ma stosunkowo małą prędkość i zazwyczaj nie posiada ruchu obrotowego. Nie zachodzi więc obawa o nierozwinięcie się spadochronu. Gwiazda pocisku moździerzowego w niektórych konstrukcjach bywa wyrzucana po zerwaniu części głowicowej, w innych — części tylnej.

Pocisk rakietowy oświetlający obok ruchu postępowego może posiadać ruch obrotowy, gdy dysze są odpowiednio nachylone do osi pocisku. Gwiazdka i spadochron tego pocisku wymaga zabezpieczenia przed ich wzajemnym przesunięciem się i skręceniem linek spadochronu w chwili wystrzału.

Jeszcze bardziej kłopotliwa jest elaboracja artyleryjskich pocisków oświetlających ze względu na gwałtowność, z jaką pocisk jest wprowadzany w ruch postępowy i obrotowy oraz ze względu na to, że gwiazda i spadochron zostają zwykle wyrzucone w chwili, gdy pocisk ma jeszcze znaczną prędkość. Gwiazda i spadochron pocisku artyleryjskiego powinny być dostatecznie mocno obsadzone w skorupie. Wyrzucanie gwiazdy ze skorupy pocisku odbywa się przez jej dno, przez co uzyskuje się znaczne zmniejszenie prędkości gwiazdy.

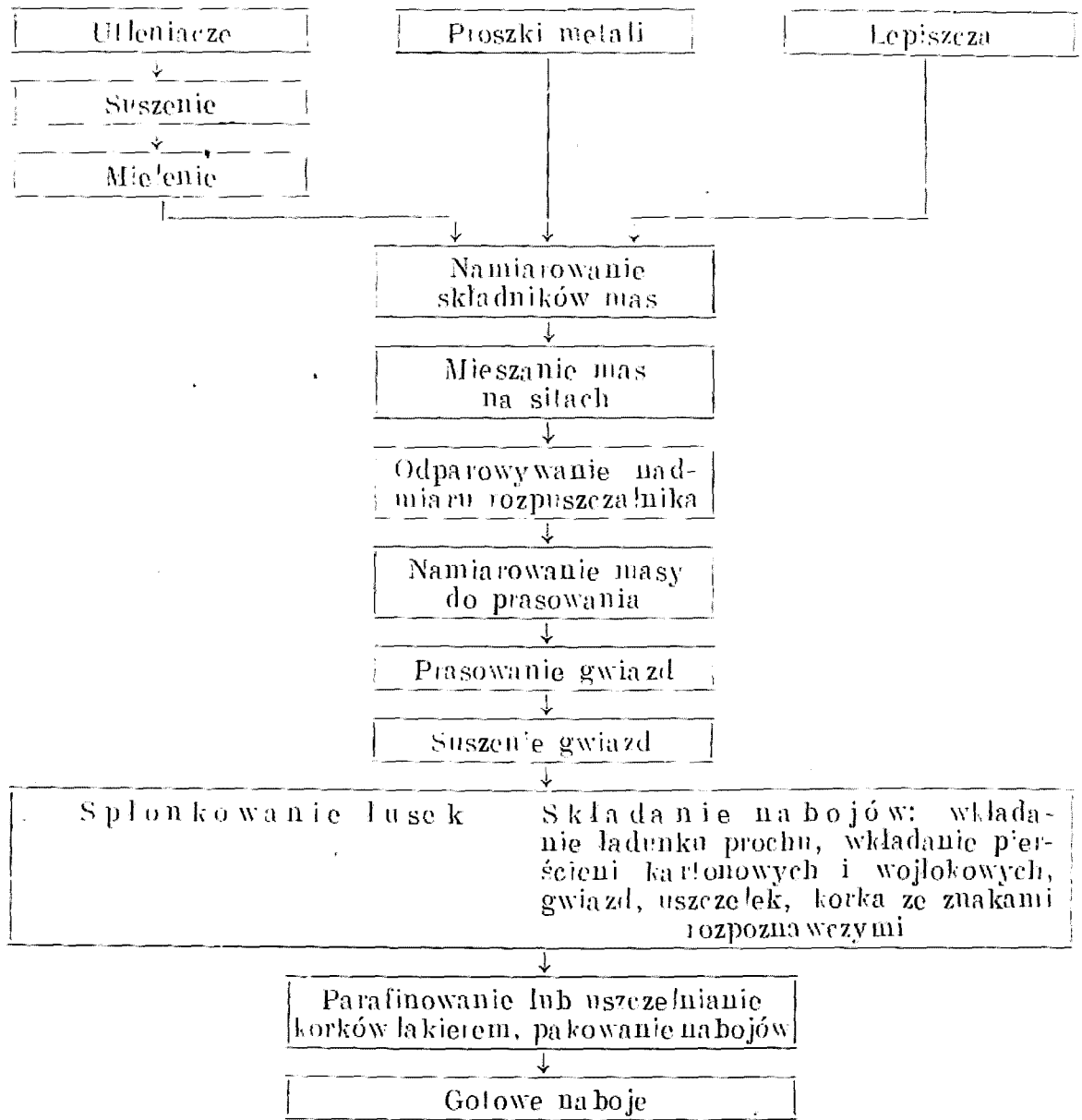
Elaboracja różnych rodzajów pocisków oświetlających różni się w szczegółach, jakie wynikają z różnych konstrukcji pocisku i gwiazdy. Jednak sposób wyrobu mas i prasowania gwiazd pocisków jest podobny jak przy wyrobie pochodni małych bomb oświetlających. Dokładność wykonania gwiazd, stopień sprasowania masy powinny być tym większe, im większe siły będą działać w chwili wystrzału oraz w chwili wyrzucenia gwiazdki i rozwijania się spadochronu. Odmiennie natomiast przedstawia się wyrób nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych 26 mm. Odmienność tę uzasadniają względy konstrukcyjne naboju i gwiazdki oraz podstawowe różnice w składzie mas.

Wyrób nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych

Wyrób nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych przebiega odmiennie niż wyrób pochodni bomb oświetlających, inaczej

zwłaszcza przebiegają operacje mieszania mas i prasowania gwiazd. Wynika to stąd, że gwiazdy nabojów oświetlających lub sygnalizacyjnych (bez spadochronu) są prasowane bez osłon. Brak osłony powoduje zmniejszenie wytrzymałości gwiazdy; gwiazda bez osłony spala się szybciej, gdyż płomień ogarnia ją ze wszystkich stron na raz (gwiazdy w osłonach spalają się począwszy od strony powierzchni czołowej). Wobec tego do masy gwiazd oświetlających i sygnalizacyjnych dodaje się więcej lepiszcza, aby powiększyć wytrzymałość mechaniczną gwiazdy i zmniejszyć szybkość jej palenia.

Schemat produkcji nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych (bez spadochronu) podano na rysunku 80.



Rys. 80. Schemat produkcji nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych

Przygotowanie surowców do wyrobu mas gwiazd odbywa się podobnie jak analogiczna operacja przy wyrobie pochodni bomb oświetlających.

Odważanie składników mas wykonuje się niewielkimi ilościami ze względu na to, że masy miesza się ręcznie, przecierając je przez sita (porcje wynoszą od 2 do 5 kg).

Mieszanie mas. Odważone składniki miesza się ręcznie, po czym przeciera raz przez sito gęste (z metalu nie iskrzącego) i dwa do trzech razy przez sito rzadkie (o 3—5 oczkach na cm). Potem dodaje się do masy niewielką ilość rozpuszczalnika (3—5% w przypadku masy zawierającej iditol), miesza się ją ręcznie i przeciera raz lub dwa razy przez sito rzadkie. Tak zwilżona masa usypuje się w charakterystyczny sposób. Po wymieszaniu masę pozostawia się odkrytą, aby odparował nadmiar lotnego rozpuszczalnika, po czym przykrywa się ją ceratką i pozostawia na czas jednej do dwóch godzin dla wyrównania zawartości rozpuszczalnika w masie. Następnie masę przekazuje się do prasowania.

Prasowanie gwiazd wykonuje się w zwykłych matrycach cylindrycznych w sposób następujący. Do czystej matrycy, nasmarowanej lekko olejem mineralnym, nasypuje się odważkę masy podpałowej, następnie masy pośredniej, a w końcu odważkę masy zasadniczej, nakłada stempel i całość ustawia na stole prasy hydraulicznej. W zależności od możliwego do uzyskania nacisku prasy prasuje się jedną lub jednocześnie kilka gwiazdek. Po sprasowaniu podstawia się pod matrycę wysokie pierścienie i naciskiem tłoka prasy na stempel wypycha się gwiazdę. Prasowanie i wypychanie gwiazd przeprowadza się za osłoną pancerną. Gotowe gwiazdy przenosi się do suszarni w celu usunięcia z nich nadmiaru rozpuszczalnika.

Suszenie gwiazd jest czynnością niebezpieczną. Gwiazdy należy suszyć w oddzielnym budynku, ogrzewanym przewodami z ciepłą wodą do maksymalnej temperatury 50°C.

Montaż nabojów oświetlających i sygnalizacyjnych jest bardzo prosty. Do łuski naboju sypie się ładunek prochu czarnego, wkłada się pierścienie (tekturowy i wojłokowy), gwiazdkę, uszczelki i korek ze znakami rozpoznawczymi. Styk korka z łuską naboju uszczelnia się starannie lakierem. Należy przy tym pamiętać, że od dobrego, szczelnego i mocnego zamknięcia naboju zależy między innymi wysokość, jaką gwiazdka może osiągnąć po wystrzeleniu naboju.

Gotowe naboje pakuje się do pudełek, które parafinuje się przez zanurzenie w roztopionej parafinie. Pudełka układa się w skrzyniach i po odbiorze przesyła do magazynu wyrobów gotowych.

Inne sposoby wyrobu gwiazd. Jak wiemy z treści rozdziału omawiającego prasowanie mas pirotechnicznych, gwiazdy można prasować „na mokro", a więc zwilżając obficie masy rozpuszczalnikiem. Masy wilgotne dają bardzo wytrzymałe gwiazdki nawet wtedy, gdy są prasowane pod bardzo małym naciskiem. Na prasie średniej wielkości można prasować gwiazdki w zespołach po 50 i więcej sztuk. Jednak gwiazdy prasowane „na mokro" są dostatecznie suche dopiero po upływie paru miesięcy. Dlatego sposób ten może być użyty w tych przypadkach, gdy na przykład lepiszczem jest żywica niecałkowicie rozpuszczająca się w rozpuszczalniku i posiadająca drobne pory, ułatwiające ulatnianie się rozpuszczalnika. Stosunkowo łatwo wysychają gwiazdy zawierające żywicę akaroidową zwilżane alkoholem.

Również pod małym naciskiem, a więc szybko, można prasować takie masy pirotechniczne, w których jako lepiszcza użyto tworzyw sztucznych. Te ostatnie pod wpływem odpowiedniego katalizatora twardnieją i wiążą masę po upływie kilku dni. Takim lepiszczem może być na przykład styren. Poważną wadą w tym przypadku jest kurczenie się zaprasowanych gwiazd. Wskutek skurczu w gwiazdkach powstają pęknięcia i szczeliny, mogące spowodować rozpadnięcie się gwiazdy, a nawet jej wybuch przy wystrzale. Dlatego niewiele spośród lepiszcz tego rodzaju zdało egzamin w praktyce.

§ 3. WYRÓB SMUGACZY

Masy smugowe. Skład mas smugowych jest oparty na średnio higroskopijnym azotanie strontowym. Zwykłe zanieczyszczenia azotanu strontowego w postaci chlorów oraz soli wapniowych i magnezowych powiększają znacznie higroskopijność produktu technicznego. Dlatego masy smugowe w czasie elaboracji lub przechowywania mogą łatwo podlegać zawilgoceniu.

Masy smugowe z nieznaczną nawet zawartością wilgoci palą się z trudem; jak wykazują doświadczenia, zawartość nawet 1% wilgoci w masie daje podczas strzelania około 50% „ślepych" smugaczy.

Wyrób smugaczy jest trudny i wymaga niezwykłej dokładności i uwagi. Dlatego też pirotechnik kierujący produkcją smugaczy powinien zapewnić sobie zarówno dobrze opracowane i dokładnie wykonane przyrządy do elaboracji mas smugowych, jak i bezbłędnie wykonane miseczki smugaczy.

Surowce użyte do wyrobu mas, a przede wszystkim proszek magnezowy i azotan strontowy, powinna cechować wysoka czy-

stość oraz właściwe rozdrobnienie. Ponadto ziarna proszku magnezowego powinny mieć prawidłowy kształt.

W celu uniknięcia każdorazowego przystosowywania składu mas oraz niektórych szczegółów procesu elaboracji do zmieniających się własności surowców — szczególnie celowe jest zmagazynowanie jednolitych surowców na dłuższy okres produkcji. Zadanie to nie jest trudne z uwagi na to, że smugacze stanowią stosunkowo drobne elementy pirotechniczne.

W razie zaistnienia obaw co do jednolitości surowców, a zwłaszcza proszku magnezowego, należy bezwzględnie ujednolicić surowiec przez wymieszanie go i przygotować duże, jednolite partie, przy użyciu których skład masy i nawet drobne szczegóły procesu wyrobu smugaczy nie będą ulegały zmianie.

Na ogół wszystkie recepty mas smugowych przewidują użycie dwóch rodzajów proszku magnezowego: o drobnych ziarnach i o ziarnach grubych. Bowiem czas palenia smugacza i łatwość jego zapalania można w pewnej mierze regulować stosunkiem zawartości drobnych ziarn magnezu do ziarn grubych.

Zachowanie warunków nie sprzyjających zawilgoceniu masy, a więc utrzymywanie odpowiednio niskiej wilgotności powietrza w pomieszczeniach produkcyjnych, należy do zwykłych obowiązków personelu technicznego przy wyrobie smugaczy.

P r o d u k c j a s m u g a c z y. Produkcja smugaczy obejmuje kolejno:

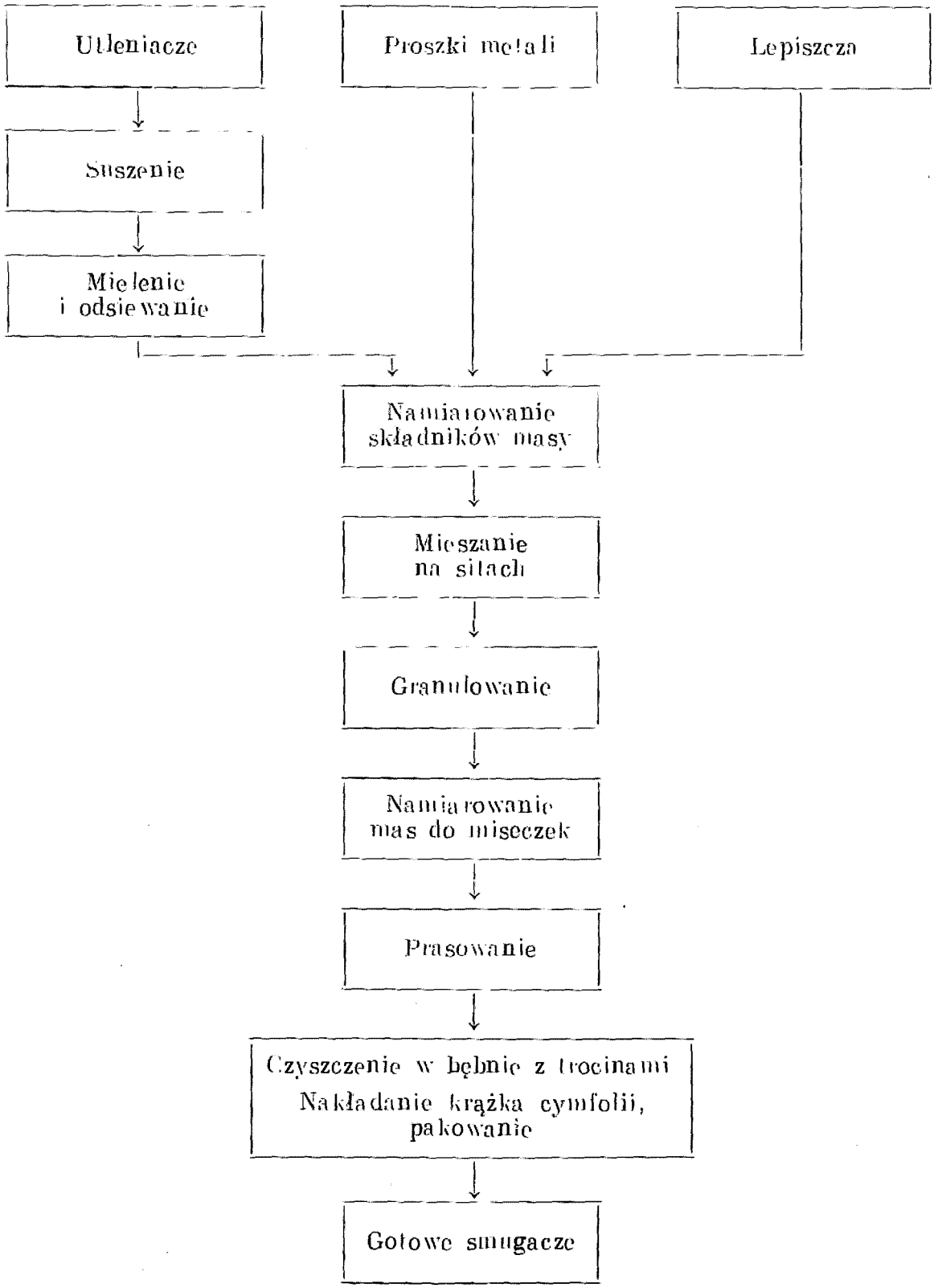
— przygotowanie surowców: suszenie, mielenie i odsiewanie azotanu strontowego; ewentualnie ujednolicanie lub odsiewanie proszku magnezowego;
— odważanie składników mas i wyrób mas (zasadniczej, podpałowej i mas pośrednich), zmieszanie i granulowanie mas;
— suszenie mas;
— dozowanie mas i prasowanie mas w miseczkach smugaczy;
— operacje ostateczne.

Schemat produkcji smugaczy przedstawiono na rysunku 81.

P r z y g o t o w a n i e s u r o w c ó w. Czynności mielenia, suszenia i odsiewania są nam znane z opisów produkcji innych mas pirotechnicznych.

Wszystkie odważone składniki mas miesza się ręcznie porcjami po kilka kilogramów, po czym przeciera się masę raz przez sito gęste i trzy do czterech razy przez sito rzadkie.

Równolegle przygotowuje się roztwór lepiszcza w rozpuszczalnikach (np. szelaku lub żywic syntetycznych w alkoholu, octanie etylu lub octanie amylu). Otrzymany lakier dodaje się do uprzednio wymieszanych składników lub masę miesza się z żywicą i zwilża rozpuszczalnikiem. Całość starannie miesza się ręcznie



Rys. 81. Schemat produkcji smugaczy

(już nie przez sita). Czynność ręcznego mieszania powinna trwać tak długo, aż masa — tracąc stopniowo rozpuszczalnik — przestanie „kleić się" do rąk. Jest to odpowiednia chwila, aby przystąpić do następnej operacji — granulowania.

Granulowanie mas. Aby ułatwić późniejsze objętościowe dozowanie, masie nadaje się postać łatwo usypujących się granulek.

Operacja granulowania polega na przetarciu wilgotnej masy smugowej przez sita o odpowiedniej ilości oczek. Po przejściu przez sita materiał masy przybiera postać kuleczek. Granulki rozsypuje się na tacach i przenosi do suszarki w celu dokładnego ich wysuszenia. Suszenie trwa krótko, kilka do kilkunastu godzin, po czym masę odsiewa się od zlepieńców i pyłu.

Mieszanie na sucho i na mokro można zmechanizować, stosując do pierwszej operacji bębny mieszalnicze, a do drugiej — ugniatarki o specjalnej budowie. Ugniatarki do mas smugowych są to małe zbiorniki obrotowe ze specjalnym mieszadłem w kształcie zgiętego ramienia zakończonego łapą, które wykonuje ograniczone ruchy grzebiące w górę i w dół.

W literaturze fachowej znany jest „suchy" sposób mieszania mas bez końcowego granulowania. Sprowadza się on do mechanicznego przecierania masy przez sita na sucho. Przy stosowaniu tego sposobu utleniacze powinny być bardzo drobno zmielone. Wyrazem stopnia zmielenia jest mały ciężar usypowy, który dla azotanu strontowego powinien wynosić około 1 G/cm^3, a dla nadtlenku baru 1,33 G/cm^3. Masę po zmieszaniu poddaje się tabletkowaniu, a otrzymane tabletki wkłada się w miseczki smugacza w celu ostatecznego sprasowania.

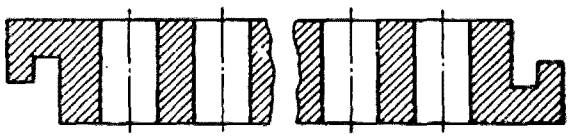
Dozowanie mas i prasowanie smugaczy. Tabletkowanie masy ułatwia dozowanie masy i prasowanie smugaczy. Tabletkowanie stosuje się z reguły przy suchym sposobie wyrobu mas smugowych. Przy ostatecznym prasowaniu smugacza w miseczce smugacza na tabletki mas smugowych zasadniczych nakłada się tabletkę podpałową i prasuje razem pod ciśnieniem 5—10 tys. kG/cm^2.

Przy „mokrym" sposobie wyrobu mas można również stosować wstępne tabletkowanie, w tym przypadku jednak postać granulek, dających się łatwo dozować, skłania raczej do bezpośredniego prasowania mas w miseczkach smugaczy. Dozowanie masy, gdy naczyniem dozującym jest miseczka, nie jest trudne. Dozowanie masy i prasowanie smugaczy przeprowadza się w niżej opisany sposób.

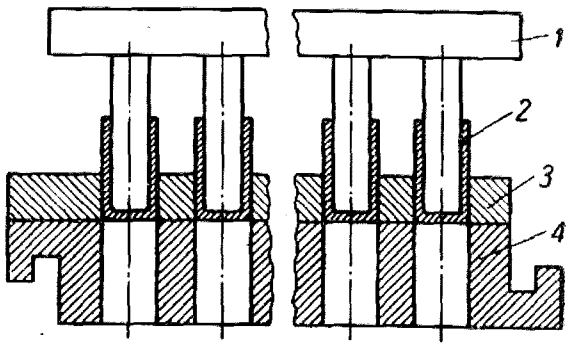
Na matrycę zawierającą dziesięć gniazd na miseczki (rys. 82) nakłada się nasadkę z otworami odpowiadającymi gniazdom.

W otwory te wkłada się dziesięć miseczek, po czym wciska się je na prasie za pomocą zespołu dziesięciu stempli przymocowanych na stałe do tłoka prasy. Operację tę przedstawiono na rysunku 83.

Na stole następnej z kolei prasy ustawia się szereg matryczek (bez nasadek) zaczepionych jedna o drugą i przesuwa pod nasypnicą z masą. Kosz nasypnicy opiera się o górną powierzchnię matrycy; granulki masy usypują się do miseczek (rys. 84).

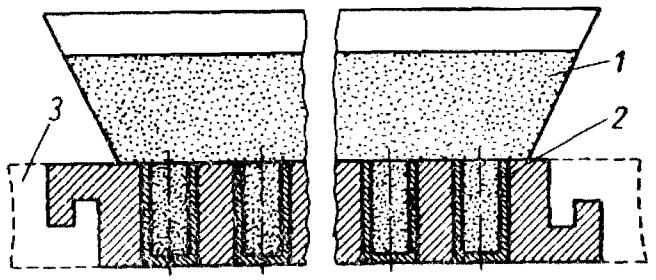


Rys. 82. Matryca do prasowania smugaczy



Rys. 83. Wciskanie miseczek smugacza do matrycy:
1 — zespół stempli; *2* — miseczka; *3* — nasadka; *4* — matryca

Po przejściu matryczki pod nasypnicą zaopatruje się ją w nową nasadkę z odpowiednimi otworami. W otwory tej nasadki wkłada się stempelki i kieruje się matrycę pod tłok prasy mimośrodowej. Tłok uderza w pierwszy stempelek sprasowujący masę pierwszej miseczki. W momencie unoszenia się tłoka prasy ku górze odpowiedni zaczep przesuwa matryczkę o jedno miejsce, tak że następne uderzenie tłoka kieruje się na drugi stempelek. Ten moment przedstawiono na rysunku 85. Proces ten powtarza się stale, a ponieważ matryczki są zaczepione jedna o drugą, praca trwa bez przerwy.



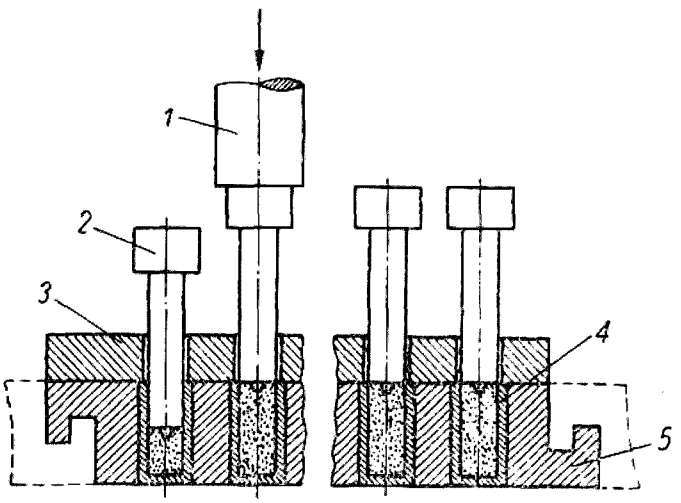
Rys. 84. Napełnianie (objętościowe) miseczek masą smugową:
1 — kosz nasypnicy; *2* — miseczka; *3* — matryca

Po zaprasowaniu pierwszej warstwy matryczki rozdziela się i podaje na stół drugiej prasy, gdzie podobnie jak na pierwszym stole dozuje się masę w pozostałe wolne przestrzenie miseczek i kolejno prasuje. Operacje wykonuje się kilka razy; ostatnią warstwą jest masa podpałowa.

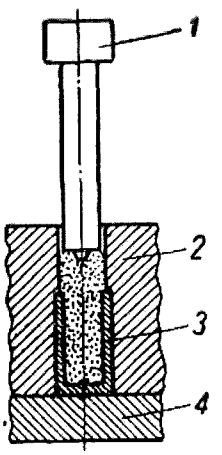
Dla ułatwienia wiązania poszczególnych warstw i lepszego przekazywania ognia podczas palenia się smugacza stosuje się stemple kształtowe.

Gotowe zaprasowane smugacze wyciska się z matryczek.

Inny sposób prasowania wykorzystuje zasadę tabletkarki wielostemplowej. Miseczki w matryczkach wędrują po obwodzie kolistego stołu. W pewnej części stołu odbywa się nasyp masy, w innych prasowanie, znów nasyp, kolejne prasowanie itd. W końcu miseczki zostają wyciśnięte z matryczek i operacja zaczyna się od początku.

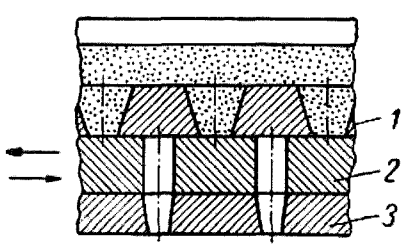


Rys. 85. Prasowanie masy smugowej w miseczkach smugaczy:
1 — tłok; *2* — stempel; *3* — nasadka; *4* — miseczka; *5* — matryca



Rys. 86. Fragment łyżki prasowniczej:
1 — stempel; *2* — matryca; *3* — miseczka; *4* — podstawka

W innym sposobie dozowania mas i elaboracji smugaczy stosuje się matryczki, które wraz z łyżką tworzą zespół. Na jedną łyżkę przypada 10 do 20 miseczek smugaczy. Fragment takiego zespołu przedstawiony jest na rysunku 86. W tego rodzaju matryczki wstawia się miseczki swobodnie od dołu, po czym nakłada się podstawkę i po odwróceniu zespołu całą łyżkę podstawia się pod dozownicę.



Rys. 87. Zasada działania dozownicy:
1 — płytka miarowa; *2* — suwak; *3* — płytka dna nieruchoma

Zwykły typ dozownicy przedstawiony jest na rysunku 87. Kosz dozownicy wypełniony zgranulowaną masą posiada podwójne dno w postaci dwóch płytek. W obu płytkach znajdują się otwory stożkowe naprzemianległe. Pomiędzy tymi płytkami przesuwa się trzecia płytka (suwak) z otworami cylindrycznymi; objętość otworów suwaka powinna odpowiadać ściśle pożądanej objętości dozowanej masy.

Działanie aparatu jest następujące. Suwak *2* ustawia się w położenie, w którym otwory jego są zgrane z otworami płytki *1*; w tym momencie masa wpada w otwory suwaka. Następnie przesuwa się suwak tak, aby otwory jego zgrały się z otworami płytki *3* (jak na rysunku); masa przesypuje się wtedy przez otwory płytki *3* do podstawionej pod nią łyżki z miseczkami. W ten sposób odmierza się, czyli dozuje masę. Należy dodać, że aparaty dozujące posiadają zwykle dodatkowe urządzenia wstrząsające aparatem przy przesypywaniu masy z płytki *1* do płytki *2* lub z płytki *2* przez otwory płytki *3* do łyżki z miseczkami.

Suwak może być zmieniony na inny, grubszy lub cieńszy; w ten sposób można w pewnych granicach zmieniać objętość dozowanej masy. Dozowana objętość masy zależy również w pewnej mierze od energii, z jaką dane urządzenie wstrząsa aparatem.

Po wsypaniu masy w otwory łyżki za pomocą dozownicy (układ otworów dozownicy i łyżki powinny być jednakowe), zakłada się stempelki w otwory łyżki, po czym kładzie się ją na stole prasy hydraulicznej i prasuje masę. Masę prasuje się warstwami. Ostatnia warstwa składa się z porcji masy zasadniczej i podpałowej sprasowanych razem.

Masę wsypuje się nie tylko do miseczek, lecz również do otworu matrycy wystającego ponad krawędź miseczki, dlatego liczba prasowanych kolejno warstw jest mniejsza niż w przypadku dozowania masy bezpośrednio w wolnej objętości miseczki smugacza.

Operacje ostateczne. Po zaprasowaniu mas i wypchnięciu smugaczy z matryc czyści się je w bębnach z trocinami, po czym zewnętrzną warstwę masy pokrywa się lakierem w celu zabezpieczenia od wilgoci. Gotowe smugacze poddaje się suszeniu.

Przed elaboracją pocisku smugowego na smugacz nakłada się krążek z celofanu, celuloidu lub folii cynowej albo aluminiowej.

§ 4. WYRÓB PIROTECHNICZNYCH ŚRODKÓW DYMNYCH

Masy dymne, świece i sygnały dymne. Rozróżniamy dwa podstawowe rodzaje mas dymnych. Pierwszym rodzajem mas dymnych są mieszaniny substancji palnej pirotechnicznej, utleniacza i substancji dymotwórczej. Ciepło wywiązywane podczas spalania substancji palnej tlenem utleniacza wykorzystuje się do odparowania (wysublimowania) substancji dymotwórczej. Pary tej substancji przez zetknięcie się z chłodnym powietrzem kondensują na cząstki dymu.

Drugi rodzaj mas dymnych — to mieszaniny proszków metalicznych, na przykład cynku, aluminium lub żelaza, ze związkami

chloroorganicznymi (C_2Cl_6, CCl_4). W czasie reakcji spalania metal łączy się z chlorem i powstają chlorki lotne w temperaturze reakcji. Pary lotnych chlorków metali są niepalne. Dlatego nie ma potrzeby dodawania do tego rodzaju mas substancji gaszących płomień; nie ma również potrzeby tworzenia konstrukcji świec, które by utrudniały zajęcie się dymu płomieniem, nie ma wreszcie obaw, aby wysoka temperatura reakcji lub dłuższe zetknięcie par chlorków metali z zarzewiem zmniejszało zdolność maskującą dymu.

Wyrób świec dymnych. Proces wyrobu środków dymnych niezależnie od składu masy obejmuje następujące fazy: przygotowanie surowców masy dymnej, wyrób mas dymnych, napełnianie osłon (puszek) masami dymnymi, operacje ostateczne.

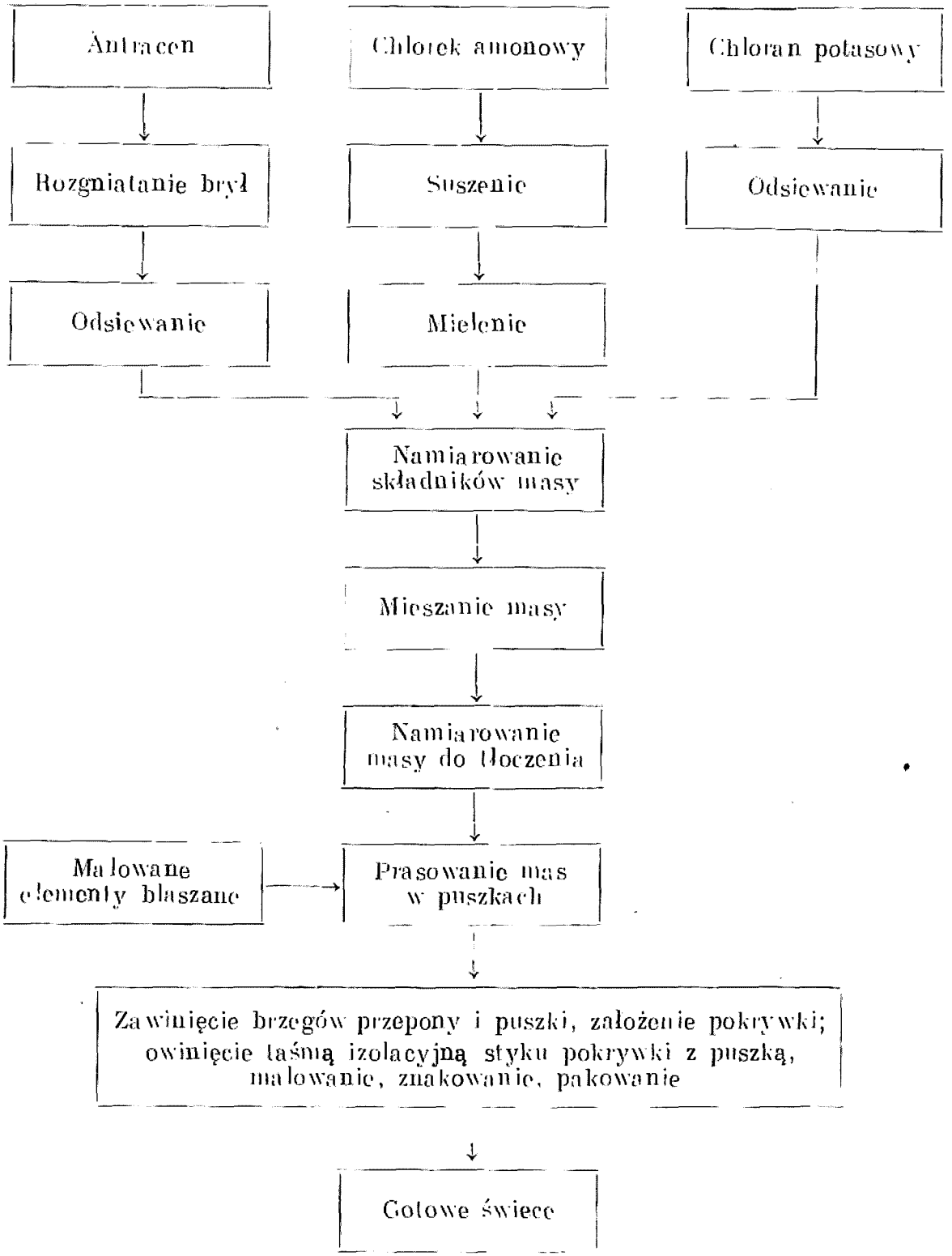
Przykładowo zostanie omówiony wyrób świec dymnych wypełnianych masą dymną złożoną z antracenu, chloranu potasowego i chlorku amonowego. Schemat produkcji pokazano na rysunku 88. Przygotowanie surowców masy dymnej polegające na mieleniu i suszeniu różni się od analogicznego przygotowania surowców do innych mas pirotechnicznych. Różnice wynikają z natury użytych surowców.

Chloran potasowy jest materiałem, który można łatwo pobudzić do wybuchu. Wszystkie operacje z chloranem należy prowadzić ostrożnie. Silne uderzenia lub iskry mogą łatwo doprowadzić do pożaru lub do wybuchu chloranu potasowego zwłaszcza wtedy, gdy jest on zanieczyszczony substancjami palnymi.

Chloran potasowy powinien być przechowywany oddzielnie, a operację mielenia należy prowadzić również w oddzielnym budynku.

Chloran potasowy jest dostarczany w beczkach, a chociaż nie jest higroskopijny, w czasie transportu ulega skawaleniu. Po odpakowaniu chloran należy ostrożnie rozbić drewnianym młotkiem na małe cząstki, po czym należy go ręcznie przetrzeć przez sita z siatką wykonaną z metali nieżelaznych. Można również przecierać chloran na sitach potrząsalnych.

Z antracenem postępuje się podobnie jak z chloranem. Surowy antracen tworzy bryłki kryształków zlepione olejem. Bryłki te rozgniata się ręcznie za pomocą młotów, po czym rozkruszony materiał wrzuca się na sita potrząsalne, gdzie podlega on ostatecznemu rozdrobnieniu i odsianiu. W celu ułatwienia pracy przesiewania zwykle na materiale znajdującym się na sicie kładzie się ciężkie deski drewniane przyciskające materiał do siatki. W tym przypadku stosuje się sita bardzo rzadkie, o jednym oczku na centymetr bieżący. Operacja jest zupełnie bezpieczna i może być wykonywana w wydzielonej części magazynu antracenu.



Rys. 88. Schemat produkcji świec dymnych wypełnionych masą składającą się z antracenu, chloranu potasowego i chlorku amonowego

Mielenie chlorku amonowego prowadzi się podobnie jak mielenie innych soli stosowanych w pirotechnice. Chlorek amonowy miele się za pomocą młynów udarowych o dużej wydajności; przed zmieleniem powinien być wysuszony. Do wysuszenia wystarcza na ogół przechowywanie chlorku amonowego w suchym i ciepłym, dobrze wentylowanym magazynie. Chlorek amonowy, nawet przechowywany w workach, traci w tych warunkach wilgoć już po upływie kilku dni. Nad nasyconym roztworem chlorku amonowego powietrze osiąga wilgotność 80% (przy 20°C), dlatego więc w naszych warunkach klimatycznych, w których wilgotność powietrza pomieszczeń produkcyjnych jest zwykle znacznie mniejsza, podane wyżej warunki przechowywania wystarczają do utrzymania go w stanie suchym. W okresach gdy powietrze jest bardzo wilgotne i ciepłe, na przykład w lipcu, można część chlorku amonowego przerzucić do wydzielonych pomieszczeń magazynu i ogrzać je do temperatury około 50°C, co zapewni wysuszenie materiału w bardzo krótkim czasie.

Ze względu na duże ilości materiału używanego przy produkcji środków dymnych o d w a ż a n i e surowców do wyrobu mas prowadzi się na ogół bezpośrednio w magazynach i w budynku przygotowania chloranu.

Do m i e s z a n i a mas dymnych najbardziej dogodne są ugniatarki typu Wernera-Pfeiderera o objętości kilkuset litrów. Operacją mieszania jest niebezpieczna. Wprawdzie już po wymieszaniu masy dymne są bardzo mało wrażliwe na uderzenie i tarcie, jednak w czasie mieszania mogą przypadkowo powstać mieszaniny bardzo wrażliwe i o dużej sile wybuchowej. Najgroźniejszymi mieszaninami chloranowymi są te, w których zawartość chloranu jest duża, a zawartość pirotechnicznej substancji palnej organicznej niewielka. Na przykład aby w reakcji pomiędzy antracenem i chloranem potasowym nastąpiło całkowite utlenienie węgla i wodoru, należy wziąć 7,5 razy więcej chloranu niż antracenu

$$\underset{178{,}23}{C_{14}H_{10}} + \underset{11 \cdot 122{,}56}{11\ KClO_3} = 11\ KCl + 14CO_2 + 5\ H_2O$$

Stąd wynika, że antracen, chloran potasowy i chlorek amonowy należy mieszać w następującej kolejności — najpierw miesza się chlorek amonowy z antracenem, po czym stopniowo w kilku porcjach dodaje się chloran potasowy. W ten sposób unika się prawdopodobieństwa wytworzenia się niebezpiecznych mieszanin o dużej zawartości chloranu. Obecność załogi w komorze ugniatarki w czasie mieszania mas chloranowych jest niedopuszczalna. Sterowanie ugniatarką odbywa się zza ściany ochronnej. Wymieszane masy przekazuje się do budynków elaboracji.

Napełnianie puszek masą. Masy odważa się, po czym sypie w puszki pomalowane uprzednio wewnątrz. Puszki ujęte w mocne osłony stawia się na stole prasy mechanicznej lub hydraulicznej i masę lekko sprasowuje pod małym naciskiem.

Operacje ostateczne. Po napełnieniu puszki masą dymną kładzie się przeponę blaszaną, której brzeg nawija się razem z krawędzią puszki. Operację zawijania prowadzi się na specjalnej maszynie zwanej zawijarką.

W końcu na puszkę nakłada się pokrywkę, a styk jej z powierzchnią puszki owija taśmą izolacyjną. Ostatecznie całość maluje się, znakuje i przekazuje do pakowania.

Odrębną produkcję stanowi wyrób zapałów, które wytwarza się przez zanurzanie ujętych w odpowiednie zaciski patyczków w masach zapalających, przyrządzonych na wodnych roztworach klejów. Zapały dołącza się (w pudełkach lub w puszkach) do skrzynek z puszkami.

Podobnie przebiega wyrób świec napełnianych masami złożonymi z proszków metali i związków chloroorganicznych. Surowce stosowane do takich mas są już zwykle rozdrobnione w wystarczającym stopniu, aby można je użyć do bezpośredniego mieszania mas w ugniatarkach, tak że operacje mielenia i suszenia są zbędne. Dodatkową natomiast operację w tym przypadku stanowi lutowanie puszek przeprowadzane na automatycznych maszynach (maszyny takie są stosowane powszechnie w przemyśle zajmującym się wyrobem puszek blaszanych). W pewnych przypadkach zamiast lutowania można poprzestać na starannym zawijaniu krawędzi puszek po uprzednim pokryciu krawędzi specjalnymi masami uszczelniającymi.

Rozdział III

UKŁAD ODDZIAŁU PRODUKCJI ŚRODKÓW PIROTECHNICZNYCH. BEZPIECZEŃSTWO PRACY

Z podanego szeregu przykładów elaboracji środków pirotechnicznych wynika, że główne operacje procesu produkcyjnego dadzą się sprowadzić do następujących:

— magazynowanie surowców do mas pirotechnicznych, poszczególnych elementów środków pirotechnicznych, opakowań i materiałów pomocniczych;
— przygotowanie surowców mas pirotechnicznych;
— mieszanie mas pirotechnicznych;
— prasowanie elementów pirotechnicznych;
— mieszanie mas pirotechnicznych;
— suszenie elementów;
— montaż środków pirotechnicznych i operacje ostateczne;
— magazynowanie gotowych wyrobów.

Ponadto wykonuje się niejednokrotnie szereg operacji pomocniczych, jak przygotowanie elementów tekturowych, blaszanych (malowanie), spadochronów (składanie i przesypywanie talkiem) itp. Niekiedy pomija się niektóre z wymienionych operacji.

Wymienione operacje przeprowadza się bądź to w oddzielnych budynkach, bądź w wydzielonych pomieszczeniach; niektóre operacje mogą być przeprowadzane łącznie. O tym lub innym rozwiązaniu decydują względy technologiczne, wielkość produkcji, rodzaj wyrobu lub inne względy.

Jednym z najważniejszych czynników, które decydują o sposobie lokalizacji operacji produkcyjnych, jest bezpieczeństwo pracy. Wyodrębniamy i umieszczamy w oddzielnych budynkach te operacje, przy których niebezpieczeństwo ewentualnego pożaru lub wybuchu jest szczególnie duże oraz gdy skutki pożaru lub wybuchu mogłyby być szczególnie groźne. Gdy niebezpieczeństwo to jest niewielkie, a zwłaszcza gdy skutki można zmniejszyć przez ograniczenie ilości materiału bez większej szkody dla wydajnoś-

ci procesu, to można kilka operacji przeprowadzac w jednym budynku, zwlaszcza jeśli to jest korzystne ze względu na ciągłość produkcji.

M a g a z y n o w a n i e. Magazynowanie surowców pirotechnicznych wymaga oddzielnych budynków położonych tuż przy drogach dojazdowych i przy bocznicy kolejowej. Ponieważ nawet przy przypadkowym zmieszaniu (rozsypaniu) substancji palnych i utleniaczy zachodzi niebezpieczeństwo wytworzenia się mieszanin latwo zapalnych lub wybuchowych, poszczególne pirotechniczne substancje palne przechowuje się w oddzielnych budynkach. Omawiane surowce wzięte oddzielnie nie są na ogół w czasie przechowywania niebezpieczne, dlatego w odniesieniu do magazynów nie stawia się specjalnych wymagań. W oddzielnych magazynach przechowuje się chlorany i azotan amonowy, ze względu na niebezpieczeństwo ich wybuchu. Szczególnie niebezpieczne są chlorany zanieczyszczone substancjami palnymi. Mieszaniny takie mogą być przyczyną pożaru i wybuchu magazynu. Chloran pozbawiony możliwości zetknięcia się z innymi surowcami stanowi materiał stosunkowo bezpieczny.

W pewnych przypadkach zakaz przechowywania razem substancji palnych i utleniaczy może nie być przestrzegany; na przykład dopuszczalne jest wspólne magazynowanie granulek aluminium, zendry, a nawet termitu, a to dlatego, że termit zapala się niezwykle trudno, w temperaturze znacznie przewyższającej 1000°C.

Takie elementy pirotechniczne jak spłonki oraz często stosowane w pirotechnice proch czarny i trotyl muszą mieć oddzielne, specjalne magazyny, chronione wałami i położone z dala od innych budynków. O sposobie magazynowania takich materiałów mówi odpowiednia literatura specjalna.

P r z y g o t o w a n i e s u r o w c ó w. Przygotowanie surowców obejmuje ujednolicanie, suszenie, mielenie, a niekiedy również dzielenie na frakcje i mieszanie frakcji surowca. Jeżeli przy wykonywaniu tych operacji wytwarzają się obficie pyły, a zwlaszcza pyły substancji trujących (azotanu barowego, chromianów, soli ołowiu) lub takie pyły, które zmieszane z powietrzem mogą dać mieszaniny wybuchowe (pyły siarki, aluminium), to operacje te należy wykonywać w oddzielnych budynkach, a co najmniej w oddzielnych pomieszczeniach. Jeżeli natomiast proces przygotowania surowca nie przedstawia niebezpieczeństwa, to można go wykonywać w wydzielonej części magazynu. Jest to szczególnie korzystne wtedy, gdy przerabia się duże ilości materialu, na przykład gdy miele się antracen lub suszy i miele chlorek amonowy.

M i e s z a n i e m a s p i r o t e c h n i c z n y c h jest operacją na ogół bardzo niebezpieczną ze względu na wrażliwość niektórych

mas, a ponadto masy pirotechniczne w postaci luźnej palą się niezwykle gwałtownie, co może spowodować wybuch. Szczególnie wrażliwe są mieszaniny chloranowe z dużą ilością chloranu. Dlatego operacje mieszania mas pirotechnicznych prowadzi się w oddzielnych budynkach lub przy małej ilości mieszanej masy (do kilkudziesięciu kilogramów), w oddzielnych pomieszczeniach budynku elaboracji. Pomieszczenie do mieszania mas powinno mieć trzy grube betonowe wytrzymałe ściany, czwarta zaś ściana i dach powinny być lekkie. W razie wybuchu lub gwałtownego spalania się mieszaniny główny impuls kieruje się ku słabszej ścianie. Komora wydmuchowa od strony lekkiej ściany powinna być otoczona wałem; przestrzeń przed komorą na znacznej odległości powinna być wolna od budynków i niedostępna dla ruchu załogi. Grubość ścian komory należy określić doświadczalnie (można ją również z pewną dokładnością przewidzieć i obliczyć).

Komora mieszalnicza zawiera jedynie urządzenia służące do mieszania. Silnik napędowy i urządzenia sterujące umieszcza się za ścianą komory. Odpowiednie sygnały powinny ostrzegać przed wejściem do komory w czasie mieszania. Drzwi komory powinny otwierać się do wewnątrz komory, być odpowiednio masywne i zbrojone grubą blachą.

W niektórych przypadkach stosuje się dotąd ręczne mieszanie mas pirotechnicznych (mas smugowych, mas gwiazd nabojów sygnalizacyjnych). Wtedy jest szczególnie ważne, aby ograniczyć ilość mieszanych materiałów do minimum (do 10 kg) oraz ograniczyć liczbę robotników (1—2 osób). Drzwi powinny otwierać się w stronę korytarza, a stąd powinno być bezpośrednie wyjście na zewnątrz. Mieszanie mas niebezpiecznych należy prowadzić w kurtkach azbestowych z kapturami ewentualnie za tarczą ze szkła nie dającego odłamków.

Prasowanie mas pirotechnicznych jest również operacją niebezpieczną. Operację prasowania dużych elementów należy wykonywać w pomieszczeniach wydmuchowych, a obsługa pras powinna znajdować się na zewnątrz. Obserwacja pras może być prowadzona za pomocą peryskopów. Jeżeli prasowane elementy są mało niebezpieczne lub bardzo małe (smugacze), można poprzestać na otoczeniu pras automatycznie zamykającymi się osłonami.

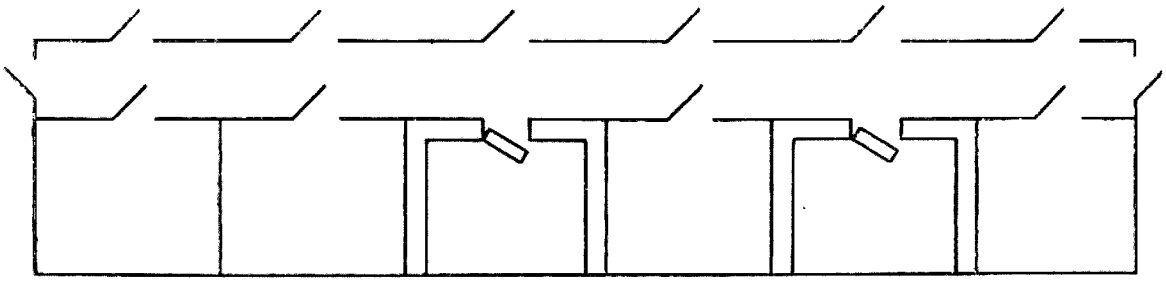
Suszenie elementów. Zaprasowane elementy (gwiazdki, segmenty) lub niektóre masy, na przykład smugowe, poddaje się przed dalszymi operacjami suszeniu. Te operacje, podczas których gromadzą się wielkie ilości materiału poddanego działaniu temperatury do 50°C, powinny być bezwzględnie przeprowadza-

no w oddzielnym budynku, zabezpieczonym wałami podobnie jak magazyny materiałów wybuchowych.

Montaż środków pirotechnicznych i operacje ostateczne. Szereg operacji ostatecznych przy wyrobie elementów pirotechnicznych oraz montaż środków pirotechnicznych przeprowadza się z reguły w jednym budynku. Należy zwrócić uwagę na to, że spośród operacji ostatecznych znaczne niebezpieczeństwo przedstawia malowanie (zwłaszcza natryskowe) elementów pirotechnicznych, ponieważ obecność lotnych par rozpuszczalników może być przyczyną pożaru lub wybuchu. Operację tę należy wykonywać w oddzielnych i doskonale wentylowanych (wyciągi) pomieszczeniach, a najlepiej — w oddzielnych budynkach.

Bezpieczeństwo pracy

Z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy najkorzystniejszy jest układ budynku elaboracyjnego przedstawiony na rysunku 89. Bu-



Rys. 89. Układ budynku elaboracyjnego

dynek posiada z jednej strony szereg pomieszczeń, a z drugiej — korytarz. Niektóre pomieszczenia stanowią komory wydmuchowe. Drzwi z pomieszczeń zwykłych otwierają się do korytarza, przy czym na zewnętrznej ścianie korytarza znajdują się drzwi bezpieczeństwa (zwykle nie używane), przez które można szybko opuścić budynek.

Taki układ budynku pozwala na traktowanie jednej strony przed budynkiem jako strony bezpiecznej, na której można przeprowadzić drogi komunikacyjne.

Jest rzeczą zrozumiałą, że proces wyrobu środków pirotechnicznych bardzo często nie pozwala lub czyni nieekonomicznym wykorzystanie podobnego układu budynku; na przykład niektóre operacje montażu dużych bomb oświetlających wymagają dużych przestrzeni. Czasem stosuje się rozmieszczenie pomieszczeń produkcyjnych po obu stronach korytarza, z tym że tylko po jednej stronie lokalizuje się czynności niebezpieczne. Często również zachodzi konieczność przystosowania procesu do istniejących już budynków. Dlatego przedstawiony układ i omówione zasady należy stosować twórczo w dostosowaniu do realnych warunków.

Prawidłowy układ budynków oddziału pirotechnicznego, racjonalne rozmieszczenie i rozdzielenie operacji produkcyjnych sprzyja przestrzeganiu należytych warunków bezpieczeństwa i pozwala na osiągnięcie rytmicznej i wydajnej pracy.

Inne warunki, jakie zapewniają bezpieczeństwo pracy, to właściwy układ dróg dojazdowych, zaopatrzenie oddziału w środki sygnalizacyjne, przeciwpożarowe, instalacje odgromnikowe, prawidłowe instalacje grzejne, instalacje wodne, elektryczne, właściwe narzędzia, przyrządy i sprzęt.

Drogi dojazdowe powinny umożliwić wygodną i bezpieczną dostawę materiałów. Niektóre z nich w razie potrzeby służą jako drogi dojazdowe dla straży pożarnej; drogi te powinny być odpowiednio szerokie i tak poprowadzone, aby straż pożarna miała łatwy dostęp do każdego z budynków produkcyjnych. Drogi komunikacyjne nie powinny przebiegać w strefach niebezpiecznych. Jeżeli droga komunikacyjna musi być przeprowadzona w strefie zagrożonej (na przykład przed komorami wydmuchowymi), należy instalować odpowiednie urządzenia sygnalizacyjne ostrzegające o niebezpieczeństwie; przejazd takimi drogami jest dozwolony tylko wtedy, gdy urządzenia produkcyjne są nieczynne.

W pobliżu budynków produkcyjnych dozwolony jest przejazd tylko takich pojazdów mechanicznych, których ruch nie grozi wywołaniem wypadku. A więc przed budynkami, gdzie operuje się materiałami łatwopalnymi i wybuchowymi, nie można zatrzymywać samochodów, gdyż iskra z rury wydechowej samochodu może spowodować pożar i wybuch.

Drogi przed budynkami, w których przerabia się materiały wrażliwe na tarcie, należy wykładać asfaltem. Podobnie podłogi budynków dla materiałów tego rodzaju wykłada się asfaltem, ksylolitem, linoleum, winileum lub gumą, a niekiedy gumą przewodzącą prąd elektryczny (jeżeli zachodzi potrzeba szczególnie starannego odprowadzania elektryczności statycznej). Ściany pomieszczeń, w których powstają pyły łatwopalne, powinny dać się łatwo zmywać, a więc najlepiej, gdy ściany są malowane olejno.

W przewodach centralnego ogrzewania oddziału pirotechnicznego nie stosuje się gorącej pary, lecz wyłącznie ciepłą wodę o temperaturze nie przekraczającej 70°C. Jako elementy grzejne stosuje się rury gładkie, dostatecznie odsunięte od ścian. Należy unikać stosowania ogrzewania elektrycznego w procesach technologicznych. Znacznie bezpieczniej jest ogrzewać gorącą parą i to z zastrzeżeniem, że ogrzewanie takie będzie się stosować jedynie do materiałów pomocniczych (na przykład w celu ogrzania parafiny do nasycania opakowań).

Wody na ogół nie stosuje się w procesach technologicznych

oddziałów pirotechnicznych. Używa się ją jednak do zmywania podłóg, ścian, stołów, w przewodach tryskaczy i w innych urządzeniach przeciwpożarowych. Należy zwrócić baczną uwagę na to, aby woda nie wyciekała z przewodów i nie nawilżała powietrza w budynkach produkcyjnych, zwłaszcza gdy prowadzi się operacje z materiałami higroskopijnymi. Przedostanie się wody do mas pirotechnicznych zawierających metale aktywne grozi rozgrzewaniem się, a nawet samozapalaniem masy. Szczególnie niebezpieczna jest obecność wody w masach dymnych zawierających pył cynkowy i związki chlorowcoorganiczne.

Przewody elektryczne, lampy, silniki i inne urządzenia elektryczne powinny być dostosowane do warunków pracy oddziału pirotechnicznego. Przyjęto jako zasadę, że kontakty i wyłączniki umieszcza się na zewnątrz budynków, a niektóre kontakty, na przykład dla pras i mieszalników — w pomieszczeniach sterowania, a tylko wyjątkowo — przy samych maszynach. Przewody elektryczne prowadzi się w osłonach najbardziej odpornych na przebicie i wilgoć. Żarówki w niebezpiecznych pomieszczeniach produkcyjnych umieszcza się w oprawach zaopatrzonych w klosze szklane; przypadkowe pęknięcie żarówki nie grozi wtedy upadkiem gorących odłamków szkła. Wówczas gdy w pomieszczeniu powstają pyły lub pary, które mogą spowodować wybuch, stosuje się oprawy o wysokim stopniu szczelności, zwane przeciwwybuchowymi. Podobnie, jeżeli zachodzi konieczność użycia silników elektrycznych bezpośrednio w niebezpiecznych pomieszczeniach produkcyjnych (nie w oddzielnej kabinie), umieszcza się je w osłonie hermetycznej, a w szczególnie niebezpiecznych pomieszczeniach — w osłonie przeciwwybuchowej.

Masywy metalowe maszyn powinny być uziemione. W przypadku stosowania niebezpiecznych i wybitnie elektryzujących się mas pirotechnicznych — przed wejściem do budynków umieszcza się uziemione płytki metalowe do odprowadzania elektryczności statycznej człowieka. Pracownik wchodzący do budynku obowiązany jest dotknąć takiej płytki.

Budynki produkcyjne zabezpiecza się przed uderzeniem piorunu za pomocą instalacji odgromnikowej.

Narzędzia i przyrządy, którymi posługujemy się przy produkcji pirotechnicznej, powinny być w miarę możności wykonane z metali nieżelaznych, nieiskrzących. Tak więc siatki wykonuje się z fosforobrązu i mosiądzu, niektóre części dozowników z aluminium i brązu, oprawy sit sporządza się z drewna lub aluminium. Również niektóre części maszyn wykonuje się z materiałów nieiskrzących — koryta ugniatarek wykłada się blachą miedzianą, łopaty ugniatarek wykonuje się z mosiądzu, bębny mieszalnicze

buduje się z drewna i blachy aluminiowej, kule mieszalników toczy się z drewna lub brązu. Matryce i stemple ze względu na ich wytrzymałość muszą być najczęściej wykonane ze stali, ale wtedy podczas prasowania powierzchnie ich smaruje się parafiną, olejami mineralnymi lub olejem rycynowym.

Stoły produkcyjne nie mogą zawierać gwoździ stalowych; najlepiej jest pokryć je winileum. W pomieszczeniach, w których istnieje możliwość powstawania niebezpiecznych par lub pyłów, nawet zawiasy drzwi lub miejsca styku drzwi pancernych z okuciami futryn okłada się blachą mosiężną lub cynkową.

W wielu przypadkach zabrania się załodze noszenia na sobie przedmiotów i ozdób metalowych.

Szereg operacji produkcyjnych powoduje powstawanie trujących par lub pyłów, przed którymi należy chronić załogę przez uszczelnianie aparatury, doskonałą wentylację, bądź wreszcie przez stosowanie masek pyłochłonnych. I tak przy malowaniu natryskowym stosuje się okapy z doskonale działającymi wentylatorami (przewody wentylacyjne należy prowadzić możliwie prostoliniowo, a załamania linii wentylacyjnej pokonywać łagodnymi łukami). Również bardzo niezdrowe jest obsługiwanie młynów udarowych do mielenia azotanu barowego, dlatego też w miarę możliwości należy prowadzić zasypywanie młyna z drugiej kabiny, przy czym pomieszczenie z młynem powinno znajdować się pod lekkim podciśnieniem. Przecieranie chloranu potasowego, prace z chromianami i solami ołowiu są szkodliwe dla zdrowia. Poza stosowaniem różnych urządzeń zabezpieczających przy operacjach szkodliwych dla zdrowia należy pamiętać o częstej zmianie załogi.

Operacje wykonywane ręcznie, które grożą wyfuknięciem lub deflagracją, należy przeprowadzać z bardzo małymi ilościami materiału, w miarę możliwości w oddzielnych pomieszczeniach, za osłonami ze szkła nietłukącego, niejednokrotnie przez robotników zaopatrzonych w kurtki lub ubrania azbestowe. Zakres tych zabezpieczeń należy dobrać tak, aby nie wprowadzały utrudnień w pracy, gdyż wiele z nich zmusza robotnika do dodatkowych wysiłków, dodatkowego transportu i zwiększenia załogi, a przez to stwarza nowe zagrożenie.

Stosowanie urządzeń przeciwpożarowych odpowiednich dla danych operacji podaje wyczerpująco odpowiednia literatura. Podobnie łatwo można znaleźć wskazówki do stosowania właściwej odzieży ochronnej.

Załoga zakładu pirotechnicznego powinna być stale szkolona w zakresie bezpieczeństwa pracy. Należy ją uczyć zdyscyplinowania i przestrzegania porządku w pracy, gdyż decyduje to w głównej mierze zarówno o wydajności, jak i bezpieczeństwie pracy.

BIBLIOGRAFIA

1. Budnikow M. A., Lewkowicz N. A., Bystrow I. W., Sirotinskij W. F., Szechter B. I.: *Wzrywczatyje wieszczestwa i porocha*, Oborongiz 1955.

2 Gosztowtt L.: *Prasy hydrauliczne*, PWT 1955.

3. Kasatkin A. G.: *Osnownyje processy i apparaty chimiczeskoj tiechnologji*, 1950.

4. Nowak T., Lasota I.: *Uwagi o rakietach zapalających J. Bema*, Wydawnictwo MON 1953.

5. Probulski S.: *Polscy inżynierowie wojskowi XVII wieku — Fryderyk Getkant i Kazimierz Siemienowicz*, Problemy, 633, 1955.

6. Raporty: CIOS XXXI — 10: *German Amunition Flaves* 1945.
CIOS XXXII — 9: *The Chemical Compositions of German Pyrotechnics Colored Signal Lights*, 1945.
CIOS XXXII — 20: *German Fracer Compositions.*

7. Subotowicz M.: *Polskie tradycje rakietowe*, Problemy, 641, 1955.

8. Sziling N. A.: *Wzrywczatyje wieszczestwa i snarjażenije bojepripasow*, Oborongiz 1946.

9. Trietiakow G. M.: *Amunicja artyleryjska*, Wydawnictwo MON 1954.

SPIS TREŚCI

str.

Przedmowa do wydania polskiego 5
Przedmowa 7

Część I

Rozdział I. Ogólne wiadomości o masach i środkach pirotechnicznych 9
§ 1. Klasyfikacja środków i mas pirotechnicznych 9
§ 2. O paleniu się mas 11
§ 3. Wymagania stawiane masom i środkom pirotechnicznym . 13
§ 4. Składniki mas. 15

Rozdział II. Utleniacze 17
§ 1. Dobór utleniaczy i ich klasyfikacja 17
§ 2. Własności utleniaczy 19
§ 3. Higroskopijność utleniaczy 24
§ 4. Wymagania techniczne stawiane utleniaczom 27

Rozdział III. Substancje palne 29
§ 1. Dobór i podział substancji palnych 29
§ 2. Własności fizykochemiczne substancji palnych 31
§ 3. Wymagania techniczne stawiane substancjom palnym . . 38

Rozdział IV. Lepiszcza 40
§ 1. Metody prasowania mas. Znaczenie lepiszcz 40
§ 2. Badanie wytrzymałości mas sprasowanych 42
§ 3. Czynniki, od których zależy wytrzymałość mas. Klasyfikacja lepiszcz. 43
§ 4. Fizykochemiczne własności lepiszcz 45
§ 5. Zawartość lepiszcza w masie 50

Rozdział V. Zasada doboru i obliczanie składu mas pirotechnicznych 52
§ 1. Dobór i obliczanie składu mieszaniny podwójnej . . . 52
§ 2. Obliczanie składu mieszanin trójskładnikowych i wieloskładnikowych 55
§ 3. Obliczanie składu mas o ujemnym bilansie tlenowym . . 56
§ 4. Obliczanie składu mas zawierających organiczne związki chloru i metal 59

Rozdział VI. Efekt cieplny reakcji palenia mas pirotechnicznych 62
§ 1. Obliczanie efektu cieplnego reakcji palenia 62
§ 2. Doświadczalne oznaczanie efektu cieplnego reakcji palenia 65

str.

§ 3. Związek pomiędzy rodzajem mas i efektem cieplnym reakcji palenia 68

Rozdział VII. Produkty gazowe reakcji palenia mas pirotechnicznych 70

Rozdział VIII. Temperatura reakcji palenia mas pirotechnicznych 75
§ 1. Obliczanie temperatury reakcji palenia mas pirotechnicznych 75
§ 2. Doświadczalne oznaczanie temperatury palenia 84
§ 3. Związek pomiędzy rodzajem masy a maksymalną temperaturą w strefie plomienia 88

Rozdział IX. Wrażliwość mas pirotechnicznych na bodźce cieplne i mechaniczne 89
§ 1. Określanie wrażliwości mas na dzialanie bodźców cieplnych 90
§ 2. Określanie wrażliwości mas na bodźce mechaniczne . . 94
§ 3. Czynniki wpływające na wrażliwość mas na impulsy początkowe. 98

Rozdział X. Mechanizm palenia. Zależność prędkości palenia mas pirotechnicznych od różnych czynników 104
§ 1. Mechanizm palenia mas pirotechnicznych. 104
§ 2. Czynniki mające wpływ na prędkość palenia mas pirotechnicznych. 108

Rozdział XI. Własności wybuchowe mas pirotechnicznych . . 117

Rozdział XII. Stałość chemiczna mas pirotechnicznych i metody jej oznaczania 128
§ 1. Zmiany zachodzące w masach podczas przechowywania . . 128
§ 2. Metody oznaczania higroskopijności i stałości mas pirotechnicznych 135
§ 3. Zmniejszenie efektywności mas przy przechowywaniu . . 138

Część II

Rozdział XIII. Masy oświetlające 141
§ 1. Warunki stawiane masom oświetlającym 141
§ 2. Promieniowanie cieplne i luminescencyjne 143
§ 3. Wskaźniki świetlne mas oświetlających 145
§ 4. Dobór mieszanin podwójnych mas oświetlających . . . 148
§ 5. Wieloskładnikowe masy oświetlające 154
§ 6. Pomiar światłości (fotometrowanie) elementów oświetlających 156

Rozdział XIV. Masy fotobłyskowe 164
§ 1. Zastosowanie mas fotobłyskowych. Fotografowanie nocą . 164
§ 2. Materiały fotograficzne do zdjęć nocnych z powietrza . . 166
§ 3. Fotobomby 168
§ 4. Metody oznaczania wskaźników fotobłysków 169
§ 5. Czynniki, od których zależą własności fotobłysków . . . 172

Rozdział XV. Masy smugowe 178
§ 1. Podstawowe wiadomości o budowie smugaczy 178
§ 2. Wymagania stawiane masom smugowym 182
§ 3. Skład mas smugowych. Metody badania mas 183

str.

Rozdział XVI. Masy ogni sygnalizacyjnych 186
§ 1. Systemy sygnalizacji. Wymagania stawiane masom ogni sygnalizacyjnych 186
§ 2. Charakter promieniowania ogni sygnalizacyjnych . . . 188
§ 3. Zasady zestawiania mas ogni sygnalizacyjnych 189
§ 4. Promieniowanie atomowe. Masy ogni żółtych 190
§ 5. Masy ogni czerwonych 193
§ 6. Masy ogni zielonych 197
§ 7. Masy ogni niebieskich i białych 201
§ 8. Substancje organiczne używane w masach ogni sygnalizacyjnych 202
§ 9. Metody badania mas ogni sygnalizacyjnych 203

Rozdział XVII. Masy zapalające 208
§ 1. Materiały służące do podpalenia 208
§ 2. Podział środków zapalających i wymagania im stawiane . 210
§ 3. Termity 211
§ 4. Masy zapalające na podstawie termitów 216
§ 5. Masy zapalające z solami zastosowanymi jako utleniacze . 218
§ 6. Ciekłe i utwardzone produkty naftowe w masach zapalających 219
§ 7. Stop elektron 222
§ 8. Fosfor i jego związki 223
§ 9. Mieszaniny do miotaczy ognia 225
§ 10. Inne substancje i mieszaniny zapalające 226
§ 11. Metody badania mas zapalających 227
§ 12. Gaszenie mas zapalających 230

Rozdział XVIII. Masy dymów zasłonowych 232
§ 1. Wiadomości wstępne o aerozolach 232
§ 2. Własności optyczne aerozoli 235
§ 3. Sposoby otrzymywania aerozoli 237
§ 4. Masy dymów zasłonowych i stawiane im wymagania . . 239
§ 5. Masy dymne typu: metal-związek chloroorganiczny . . . 243

Rozdział XIX. Masy dymów barwnych 247
§ 1. Sygnalizacja za pomocą dymów barwnych 247
§ 2. Sposoby otrzymywania dymów barwnych 249
§ 3. Barwniki stosowane w dymach sygnalizacyjnych 250
§ 4. Masy dymów barwnych 257
§ 5. Metody badania mas dymów barwnych 260

Rozdział XX. Masy podpalowe 263
§ 1. Rola mas podpalowych i stawiane im wymagania . . . 263
§ 2. Skład mas podpałowych 264

Rozdział XXI. Inne rodzaje mas pirotechnicznych. Stosowanie mas pirotechnicznych 267
§ 1. Masy bezgazowe i małogazowe 267
§ 2. Masy pirotechniczne jako paliwa rakietowe 269
§ 3. Masy pozorujące i gwiżdżące 270
§ 4. Zastosowanie mas pirotechnicznych 271
Tablice dodatkowe 274
Bibliografia 283

str.

Dodatek — Wyrób środków pirotechnicznych (opracował E. Woźniak) 289
Wstęp 291

Rozdział I. Najważniejsze operacje w produkcji środków pirotechnicznych 292
§ 1. Mielenie surowców stosowanych w pirotechnice 292
§ 2. Mieszanie surowców i mas pirotechnicznych 294
§ 3. Prasowanie elementów pirotechnicznych 299

Rozdział II. Wyrób niektórych rodzajów środków pirotechnicznych 306
§ 1. Wyrób środków zapalających 306
§ 2. Wyrób środków oświetlających i sygnalizacyjnych . . . 310
§ 3. Wyrób smugaczy 319
§ 4. Wyrób pirotechnicznych środków dymnych 325

Rozdział III. Układ oddziału produkcji środków pirotechnicznych. Bezpieczeństwo pracy 330

Bibliografia 337